ISSN 0044-4537

Том 76, Номер 2 Февраль 2002



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

http://www.maik.ru



“НАУКА”
МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 76 № 2 2002 Февраль

Основан в 1930 г.
Выходит 12 раз в год
ISSN: 0044-4537

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместитель главного редактора
В.В. Громов

Ответственный секретарь
Ю.А. Ершов

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США),
О. Гошински (Швеция), Ж.-А. Дальмон (Франция),
Э. Дриоли (Италия), Е. Ковач (Швейцария),
У.А. Стилл (США), Х. Стратман (Нидерланды),
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
М.Н. Варгафтик, В.В. Громов, В.М. Грязнов, В.А. Даванков,
Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.Д. Изотов, Е.М. Кузнецова, А.А. Лопаткин,
В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак,
А.Я. Розовский, Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов,
А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов,
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119991 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88

Москва
Издательство "Наука"
Международная академическая
издательская компания "Наука/Интерпериодика"

© Российская академия наук
Отделение общей и технической химии, 2002 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 76, номер 2, 2002

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Дифференциальные уравнения изопотенциалей компонентов и соединений многокомпонентных фаз в метриках полного и неполных потенциалов Гиббса
Н. А. Чарыков, Б. М. Аксельрод, В. В. Клепиков 199

Термохимические характеристики сесквитерпеновых лактонов с общей формулой $C_{15}H_{18}O_3$ и их производных
Б. К. Касенов, С. М. Адекенов, Е. С. Мустафин, Ж. К. Тухметова, А. Т. Кулыясов 206

Фазовые равновесия и кислородная нестехиометрия сложнооксидных фаз в системе La–Ca–Co–O
Л. Я. Гаврилова, В. А. Черепанов, Т. В. Сурова, В. А. Баймиструк, В. И. Воронин 210

Термодинамические свойства некоторых газообразных фуллеренов
Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин 217

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Термодинамическая теория автоволновых процессов в неподвижном слое катализатора
А. П. Герасев 221

Особенности термической устойчивости $CaCo_3 \cdot 0.17\ H_2O$
А. А. Кабанов 227

Термическое разложение триизопропиларсина
А. Е. Соколовский 233

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Энтальпии растворения неорганических 1–1-электролитов в смесях воды с метанолом и этанолом при 25°C
Н. Г. Манин, В. П. Королев 237

Энтальпийные характеристики ионов и параметры сольватирующей способности смесей воды со спиртами
Н. Г. Манин, В. П. Королев 246

Тепловые эффекты в полиэтилене высокой плотности после пластического деформирования в смесях с оксидами металлов под высоким давлением
В. А. Жорин, М. Р. Киселев, В. И. Ролдугин 254

Вязкость 3β-*н*-алкилоксикарбонилоксихолестенов-5 и статистическо-термодинамическое описание перехода холестерик–изотропная жидкость
С. А. Сырбу, Р. Ю. Голованов, В. И. Клопов 260

Энтальпии растворения бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония в смесях воды с апротонными растворителями
А. В. Кустов, В. И. Савельев, В. П. Королев 265

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Трех- и четырехточечные эмпирические жесткие модели воды
В. Е. Петренко, Ю. М. Кесслер, М. Л. Антипова, А. Ю. Никифоров, Н. А. Абакумова 271

Кристаллическая структура смешанных манганитов $Nd_{1-x}M_xMnO_{3+\delta}$ (M = Na, K, Ag, $0 \le x \le 1$)
Е. А. Филонова, Н. А. Зайцева, А. Н. Петров 278

Расчет молекулярных постоянных для основных электронных состояний димеров щелочных металлов на основе комбинированных потенциальных кривых
А. Д. Смирнов 284

Домены атомов в кристаллах элементов второго периода
А. П. Шевченко 291

Обоснование микроскопического подхода к анализу вращательной динамики молекул
С. В. Петров, А. П. Пыщев 295

Эмпирическая модель кластеров
Е. Н. Рыбин 301

Учет неадиабатических взаимодействий с волновыми функциями грубого приближения Борна–Оппенгеймера
И. В. Михайлов, Н. Ф. Степанов 306

Сравнение возможностей методов инфракрасной фурье-спектроскопии и анализа колебательной структуры ультрафиолетовых спектров при определении параметров торсионного потенциала
Л. А. Королева, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев, Ю. А. Пентин 313

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Концентрационные зависимости динамических характеристик адсорбата в узких щелевидных порах
Ю. К. Товбин, Н. Ф. Васюткин 319

Модификация изотермы Арановича
В. П. Шкилев 325

Сорбция ионов металлов окисленными углями с различной ионообменной емкостью
И. А. Тарковская, С. С. Ставицкая, Л. П. Тихонова, В. В. Стрелко 331

Равновесная адсорбция собственных атомов (автоадсорбция) на низкоиндексных гранях монокристалла бинарного сплава металлов с гранецентрированной кубической структурой
Ю. Я. Андреев 338

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Определение характеристик хроматографического удерживания по топологии молекул
А. М. Долгоносов 344

Метод оценки эффективности и разделительной способности хроматографических колонн
В. П. Чижков, Н. В. Стерхов 350

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Влияние степени кристалличности на электризацию полимеров
А. А. Ходяков, В. В. Громов, В. В. Зубенко 352

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотоэлектрические свойства донорно-акцепторных полимерных композиций растворимых полиимидов с поли-(N-эпоксипропил)карбазолом и его галогензамещенными производными
И. В. Булгаровская, В. М. Возженников, Р. М. Гитина, Д. В. Пебалк, Б. В. Котов 356

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Влияние внутренних напряжений на дефектообразование в пленках теллурида свинца при парофазной эпитаксии
Д. М. Фреик, Б. М. Рувинский, М. А. Рувинский, М. А. Галущак, О. Я. Довгий 362

Диаграмма парожидкостного равновесия в системе бензол–перфторбензол–*трет*-амиловый спирт с двумя тройными азеотропами
Т. В. Челюскина, Т. М. Кушнер 369

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Оценка термодинамических функций тройных оксидов $LnMeFe_2O_5$ (Ln – редкоземельный элемент, Me – щелочной металл)
Б. К. Касенов, С. Т. Едильбаева, Е. С. Мустафин 374

Кинетика растворения монокристаллов иодида цезия в *н*-пропиловом спирте при естественной конвекции раствора
Е. Б. Лось, Б. А. Куликов 376

Расчет энтальпий образования манганитов AMn_2O_4 со структурой кубической и тетрагональной шпинели из простых оксидов
Л. А. Резницкий 379

Термическая эмиссия положительных ионов моно- и поликристаллическим бромидом калия
М. Ф. Бутман, А. А. Смирнов, Л. С. Кудин 381

Contents

Vol. 76, No. 2, 2002

Simultaneous English language translation of the journal is available from MAIK "Nauka/Interperiodica" (Russia). *Russian Journal of Physical Chemistry* ISSN 0036-0244.

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Differential Equations for Isopotential Curves of Components and Compounds in Multicomponent Phases in Metrics of Complete and Reduced Gibbs Potentials
N. A. Charykov, B. M. Aksel'rod, and V. V. Klepikov 199

The Thermochemistry Characteristics of Sesquiterpene Lactones of the General Formula $C_{15}H_{18}O_3$ and Their Derivatives
B. K. Kasenov, S. M. Adekenov, E. S. Mustafin, Zh. K. Tukhmetova, and A. T. Kulyyasov 206

Phase Equilibria and Oxygen Nonstoichiometry in Complex Oxide Phases of the La–Ca–Co–O System
L. Ya. Gavrilova, V. A. Cherepanov, T. V. Surova, V. A. Baimistruk, and V. I. Voronin 210

The Thermodynamic Properties of Some Gaseous Fullerenes
G. K. Moiseev and N. A. Vatolin 217

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

A Thermodynamic Theory of Autowave Processes in a Static Catalyst Bed
A. P. Gerasev 221

Characteristics of $CaCo_3 \cdot 0.17\ H_2O$ Thermal Stability
A. A. Kabanov 227

Thermal Decomposition of Triisopropylarsine
A. E. Sokolovskii 233

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Enthalpies of Solution of Inorganic 1–1 Electrolytes in Water–Methanol and Water–Ethanol Mixtures at 25°C
N. G. Manin and V. P. Korolev 237

Enthalpy Characteristics of Ions and the Parameters of the Solvation Capacity of Water–Alcohol Mixtures
N. G. Manin and V. P. Korolev 246

Heat Effects in High-Density Polyethylene after Plastic Deformation in Mixtures with Metal Oxides under High Pressure
V. A. Zhorin, M. R. Kiselev, and V. I. Roldugin 254

Viscosity of 3[beta]-*N*-Alkoxycarbonyloxycholestenes-5 and Thermodynamic-Statistical Description of Cholesteric–Isotropic-Liquid Transition
S. A. Syrbu, R. Yu. Golovanov, and V. I. Klopov 260

The Enthalpies of Solution of Tetraethyl- and Tetrabutylammonium Bromides in Water–Aprotic Solvent Mixtures
A. V. Kustov, V. I. Savel'ev, and V. P. Korolev 265

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Three- and Four-Point Empirical Rigid Models of Water
V. E. Petrenko, Yu. M. Kessler, M. L. Antipova, A. Yu. Nikiforov, and N. A. Abakumova 271

The Crystal Structure of $Nd_{1-x}M_xMnO_{3+\delta}$ Mixed Manganites (M = Na, K, Ag; $0 \le x \le 1$)
E. A. Filonova, N. A. Zaitseva, and A. N. Petrov 278

Calculations of Molecular Constants for the Ground Electronic States of Alkali Metal Dimers Based on Combined Potential Energy Curves
A. D. Smirnov 284

Domains of Atoms in Crystals of Second Period Elements
A. P. Shevchenko 291

Justification of the Microscopic Approach to Analyzing the Rotational Dynamics of Molecules
S. V. Petrov and A. P. Pyshchev 295

An Empirical Model of Clusters
E. N. Rybin 301

Taking into Account Nonadiabatic Interactions with the Use of Wave Functions of the Rough Born–Oppenheimer Approximation
I. V. Mikhailov and N. F. Stepanov 306

A Comparison of IR Fourier Spectroscopy and Analysis of the Vibrational Structure of UV Spectra as Methods for Determining Torsional Potential Parameters
L. A. Koroleva, V. I. Tyulin, V. K. Matveev, and Yu. A. Pentin 313

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

The Concentration Dependences of the Dynamic Characteristics of Adsorbates in Slit-like Pores
Yu. K. Tovbin and N. F. Vasyutkin 319

A Modification of the Aranovich Isotherm
V. P. Shkilev 325

Sorption of Metal Ions on Oxidized Coals with Different Ion-Exchange Capacities
I. A. Tarkovskaya, S. S. Stavitskaya, L. P. Tikhonova, and V. V. Strelko 331

Equilibrium Adsorption of Intrinsic Atoms (Autoadsorption) on Low-Index Faces of a Binary Alloy of Face-Centered Cubic Metals
Yu. Ya. Andreev 338

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Determination of the Characteristics of Chromatographic Retention on the Basis of the Topological Properties of Molecules
A. M. Dolgonosov 344

A Method for Estimating the Efficiency and the Separation Factor Capacity of Chromatographic Columns
V. P. Chizhkov and N. V. Sterkhov 350

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Influence of the Degree of Crystallinity on the Electrization of Polymers
A. A. Khodyakov, V. V. Gromov, and V. V. Zubenko 352

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHMISTRY

Photoelectric Properties of Donor–Acceptor Polymer Compositions of Soluble Polyimides with Poly(N-epoxypropyl)carbazole
I. V. Bulgarovskaya, V. M. Vozzhennikov, R. M. Gitina, D. V. Pebalk, and B. V. Kotov 356

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Influence of Internal Stresses on the Defect Formation in Lead Telluride Films Prepared by Vapor-Phase Epitaxy
D. M. Freik, B. M. Ruvinskii, M. A. Ruvinskii, M. A. Galushchak, and O. Ya. Dovgii 362

Liquid–Vapor Equilibrium Diagram for a Benzene–Perfluorobenzene–*tret*-Amyl Alcohol System with Two Ternary Azeotropes
T. V. Chelyuskina and T. M. Kushner 369

SHORT COMMUNICATIONS

Calculation of the Thermodynamic Functions for Ternary $LnMeFe_2O_5$ Oxides (Ln Is a Rare-Earth Metal and Me Is an Alkali Metal)
B. K. Kasenov, S. T. Edil'baeva, and E. S. Mustafin 374

Kinetics of Dissolution of Cesium Iodide Monocrystals in *n*-Propanol under Conditions of Natural Convection
E. B. Los' and B. A. Kulikov 376

Calculation of the Enthalpy of Formation of Spinel-Type Cubic and Tetragonal AMn_2O_4 Manganites from the Corresponding Simple Oxides
L. A. Reznitskii 379

Thermionic Emission of Positive Ions from Mono- and Polycrystalline Potassium Bromide
M. F. Butman, A. A. Smirnov, and L. S. Kudin 381

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 199–205

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ИЗОПОТЕНЦИАЛЕЙ КОМПОНЕНТОВ И СОЕДИНЕНИЙ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФАЗ В МЕТРИКАХ ПОЛНОГО И НЕПОЛНЫХ ПОТЕНИЦАЛОВ ГИББСА

© 2002 г. Н. А. Чарыков, Б. М. Аксельрод, В. В. Клепиков

Санкт-Петербургский технологический институт

Поступила в редакцию 19.01.2001 г.

Получен общий вид дифференциальных уравнений изопотенциалей (изотерм-изобар-изопотенциалей) произвольного компонента или соединения в фазе произвольной компонентности, а также дифференциальных уравнений изопотенциалей (изотерм-изобар-изопотенциалей) нескольких компонентов или соединений одновременно. Уравнения записаны в компактной векторно-матричной форме в метрике полного потенциала Гиббса в полном концентрационном пространстве мольных долей компонентов или молекулярных форм и в метриках неполных потенциалов Гиббса в сокращенном концентрационном пространстве индексов Йенеке. Полученные уравнения являются частными фундаментальными дифференциальными уравнениями фазы в метриках полного и неполных потенциалов Гиббса.

В.К. Филиппов, вероятно, первым получил некоторые формы записи дифференциального уравнения изопотенциали одного компонента или соединения в однофазной трехкомпонентной системе в метрике полного потенциала Гиббса фазы [1, 2]. Развитию метода В.К. Филиппова при переходе к сокращенным концентрационным пространствам и метрикам неполных потенциалов Гиббса для фаз произвольной компонентности с произвольным числом независимо протекающих обратимых химических реакций посвящена настоящая работа. Отметим еще две особенности настоящей работы по сравнению с оригинальными работами [1, 2]. В [2] В.К. Филипповым рассматривается формальное (возможно, не существующее в реальности) соединение С состава $\mathbf{X}^0 \equiv (X_1^\circ, X_2^\circ, X_3^\circ)$, химический потенциал которого закрепляется в условиях рассмотрения в полном концентрационном пространстве ($\mu_C = X_1^\circ\mu_1 + X_2^\circ\mu_2 + X_3^\circ\mu_3 = \text{const}$; μ_i – химический потенциал i-го компонента).

Таким образом, наличие произвольного числа обратимых химических реакций образования реально существующих соединений в фазе (молекулярных форм в нашей терминологии) в [1, 2] не учитывается. И второе, в нашем рассмотрении всегда закрепляется химический потенциал последнего n-го компонента или последней $(n + k)$-ой молекулярной формы (см. ниже). Вследствие этого, в нашем рассмотрении вектор состава этого компонента или молекулярной формы – нулевой $\mathbf{X}^\circ \equiv \mathbf{0}$, и в уравнениях изопотенциали компонента или молекулярной формы отсутствует в отличие от [1, 2]. Это же относится и к сокращенным концентрационным пространствам: $\mathbf{Y}^\circ \equiv \mathbf{0}$, $\mathbf{Z}^\circ \equiv \mathbf{0}$ (см. ниже).

Сразу оговоримся, что в настоящей работе мы рассматриваем однофазную гомогенную систему, в отличие, например, от [3, 4], в которых использованы дифференциальные уравнения изотерм-изобар-изопотенциали двухфазного и r-фазного равновесия.

Способ изменения состояния системы по изопотенциали (изотерме-изобаре-изопотенциали) компонента (нескольких компонентов или соединений) не является надуманным, а в ряде случаев он составляет сущность экспериментальных методов. Например, в изопиестическом и битермальных методах определения активности растворителя естественным путем закрепляется химический потенциал последнего в жидких фазах разного состава. Другой пример – изотермами-изопотенциалями одного или нескольких соединений постоянного состава в жидкой фазе являются линии, поля или объемы их кристаллизации на изотермических диаграммах растворимости или изотермах ликвидуса диаграмм плавкости [5, 6].

Экспериментальные данные по составам фаз переменного состава на изопотенциалях компонентов или соединений (прежде всего на изотермах-изопотенциалях) в системах с высокой компонентностью ($n > 2$, в основном $n = 3$) очень часто используются при термодинамическом моделировании для нахождения так называемых "тройных параметров неидеальности", т.е. параметров прецизионных моделей, отвечающих за специфические взаимодействия между тремя различными компонентами фазы и проявляющихся только в трех- и более компонентных системах. Например, в методе Питцера, предназначенном для описания растворов электролитов [7, 8], тройные параметры типа

$\theta_{M,N}$, $\Psi_{M,N,X}$ или $\theta_{X,Y}$, $\Psi_{M,X,Y}$ находятся, как правило, из данных по изотермам-изопотенциалам (или, что то же самое, по изоактиватам) воды в области гомогенных растворов тройных систем MX–NX–H_2O или MX–MY–H_2O (M, N – катионы; X, Y – анионы) [9–11]. Другой пример – в методе EFLCP, предназначенном для описания расплавов [12, 13], тройные параметры типа $\Psi_{i,j,k}$ также очень удобно находить именно из данных по изотермам ликвидуса в тройных системах $i-j-k$.

Кроме этого, весьма важным, с точки зрения термодинамики гетерогенных систем, представляется вопрос об особых свойствах тройных систем, подчиняющихся так называемому "правилу А.Б. Здановского" [14, 15] или уравнениям "псевдоидеальных систем" (термин А.В. Сторонкина – см., например, [16]). Правило Здановского гласит, что существуют такий тройные водно-солевые системы (электролиты содержат общий ион), в которых изоактиваты воды прямолинейны. Аналогично, в псевдоидеальных системах изотермы ликвидуса (в том числе, в полях кристаллизации фазы постоянного состава) есть также отрезки прямых. Очевидно родство обоих положений, заключающееся в том, что в обоих случаях речь идет о прямолинейности изотерм-изобар-изопотенциалей одного из компонентов (соединений) трехкомпонентной фазы. Ясно, что в более компонентных системах ($n > 3$) изотермы-изобары-изопотенциали должны представлять собой плоскости или гиперплоскости.

Основной вопрос, который должен быть формализован с помощью дифференциальных уравнений изопотенциалей, может быть сформулирован следующим образом: какими особыми свойствами должны обладать полный потенциал Гиббса (или неполные потенциалы Гиббса) конденсированной фазы, чтобы изотермы-изобары-изопотенциали (изоактиваты) компонента или соединения были прямолинейными? Решение подобного вопроса имеет ясный практический смысл, поскольку (при T, P = const) в случае прямолинейности изоактиват одного из компонентов тройной системы термодинамические свойства последней легко определяются исключительно из бинарных подсистем [17, 18], а в том случае, если все тройные подсистемы n-компонентной системы имеют прямолинейные изоактиваты одного из компонентов, то термодинамические свойства n-компонентной системы также определяются исключительно из бинарных подсистем.

Остановимся еще на одном моменте. Ниже мы получаем дифференциальные уравнения изопотенциалей в метрике различных (неполных) потенциалов Гиббса, но не записываем их через соответствующие производные химического потенциала компонента по параметрам состояния, что было бы заметно проще. Действительно, изопотенциаль i-го компонента сразу задается следующим дифференциальным уравнением:

$$d\mu_i = 0 = V_i^\circ dP - S_i^\circ dT + R\ln X_i dT + RTdX_i/X_i + R\ln\gamma_i dT + RT(\partial\ln\gamma_i/\partial T)_{P,X_j}dT + RT(\partial\ln\gamma_i/\partial P)_{T,X_j}dP + RT\sum_{j=1}^{n-1}(\partial\ln\gamma_i/\partial X_j)_{P,T,X_{k\neq j,n}}dX_j, \quad (1)$$

где V_i° и S_i° – стандартный молярный объем и энтропия i-го компонента, X_i и γ_i – его мольная доля и коэффициент активности в шкале мольной доли. Однако, такая форма записи для решения некоторых задач не представляется нам удачной по следующим причинам:

1. С помощью уравнений типа (1) весьма неудобно решать немодельные термодинамические задачи, например задачу о подчинении системы правилу Здановского и уравнениям псевдоидеальных систем, приведенным выше.

2. В силу жесткого закрепления параметров уравнения (1) – (T, P, X_i) с его помощью также неудобно переходить в сокращенные концентрационные пространства, например, к переменным (T, P, Y_i, μ_j), и поэтому, в частности, получать уравнения изопотенциалей двух (или более) различных компонентов или соединений.

3. При термодинамическом моделировании (в варианте полуэмпирического моделирования, во всяком случае) постулируется то или иное выражение именно для потенциала Гиббса (в частности, неполного) или избыточной части последнего. Поэтому зачастую (а при термодинамическом моделировании с помощью дифференциальных уравнений фазового и химического равновесия – всегда [19]) удобнее проводить нахождение полуэмпирических параметров неидеальности модели и пользоваться самими уравнениями модели, записанными непосредственно с помощью самих потенциалов Гиббса, а не одной из частных производных последних.

4. В целом, можно сказать, что для использования дифференциальных уравнений, приведенных ниже, имеется столько же оснований, сколько и для использования дифференциальных обобщенных уравнений Ван-дер-Ваальса в метрике полного и неполных потенциалов Гиббса [5, 20] по сравнению с простым дифференциальным уравнением равенства дифференциалов химических потенциалов компонента в равновесных фазах.

ПОЛНОЕ (n – 1)-МЕРНОЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ПРОСТРАНСТВО МОЛЬНЫХ ДОЛЕЙ КОМПОНЕНТОВ – X_i.

Еще раз оговоримся, что результаты этого раздела в той или иной форме были впервые получены В.К. Филипповым [1, 2]. Однако, мы считаем возможным привести их в настоящей работе, прежде всего, для демонстрации топологического изоморфизма дифференциальных уравнений изопотенциалей в метриках различных (полных и неполных) потенциалов Гиббса. Кроме того, сама форма записей уравнений в настоящем разделе работы и в [1, 2] несколько отлична.

Здесь, и везде далее, будем рассматривать n-компонентную однофазную систему. Рассмотрим изопотенциаль n-го компонента (при произвольной нумерации компонентов системы номер компонента здесь и везде далее не значим). Пусть G, S и V – средние молярные потенциал Гиббса, энтропия и объем фазы

$$G = \sum_{i=1}^{n-1} X_i\mu_i + \left(1 - \sum_{i=1}^{n-1} X_i\right)\mu_n = \mu_n + \sum_{i=1}^{n-1} X_i(\partial G/\partial X_i)_{T,P,X_{j\neq i,n}}. \quad (2)$$

Тогда интегральное уравнение изопотенциали n-го компонента примет вид:

$$\mu_n = C(\text{const}) = G - \sum_{i=1}^{n-1} X_i(\partial G/\partial X_i)_{T,P,X_{j\neq i,n}}, \quad (3)$$

а дифференциальное уравнение изопотенциали n-го компонента в скалярной форме примет вид:

$$d\mu_n = 0 = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{n-1} dX_i(\partial G/\partial X_i)_{T,P,X_{j\neq i,n}} - \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=1}^{n-1} X_i(\partial^2 G/\partial X_i\partial X_j)_{T,P,X_{k\neq j,n}}dX_j - \sum_{i=1}^{n-1} dX_i(\partial G/\partial X_i)_{T,P,X_{j\neq i,n}} + \sum_{i=1}^{n-1} X_i(\partial S/\partial X_i)_{T,P,X_{j\neq i,n}}dT - \sum_{i=1}^{n-1} X_i(\partial V/\partial X_i)_{T,P,X_{j\neq i,n}}dP, \quad (4)$$

или окончательно:

$$\left[S - \sum_{i=1}^{n-1} X_i(\partial S/\partial X_i)_{T,P,X_{j\neq i,n}}\right]dT - \left[V - \sum_{i=1}^{n-1} X_i(\partial V/\partial X_i)_{T,P,X_{j\neq i,n}}\right]dP + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=1}^{n-1} X_i(\partial^2 G/\partial X_i\partial X_j)_{T,P,X_{k\neq j,n}}dX_j = 0. \quad (5)$$

Перепишем дифференциальное уравнение изопотенциали n-го компонента в векторно-матричной форме:

$$[S - \mathbf{X}\nabla S]dT - [V - \mathbf{X}\nabla V]dP + \mathbf{X}\hat{G}d\mathbf{X} = 0, \quad (6)$$

где $\mathbf{X}$, $d\mathbf{X}$ – вектор состава фазы и вектор смещения состава фазы по изопотенциали n-ого компонента; ∇S, ∇V – концентрационные градиенты S, V; $\hat{G}$ – оператор, соответствующий матрице вторых производных $G_{ij} = (\partial^2 G/\partial X_i\partial X_j)_{T,P,X_{k\neq j,n}}$. Из (6) следует, что дифференциальное уравнение изотермы-изобары-изопотенциали n-го компонента в векторно-матричной форме имеет простой вид:

$$\mathbf{X}\hat{G}d\mathbf{X} = 0, \quad (7)$$

а в частном случае изотермы-изобары-изопотенциали третьего компонента в трехкомпонентной системе следующий вид:

$$[X_1G_{11} + X_2G_{12}]dX_1 + [X_1G_{12} + X_2G_{22}]dX_2 = 0. \quad (8)$$

Будем теперь последовательно сокращать концентрационное пространство по компонентам фазы [20].

СОКРАЩЕННОЕ (ПО n-ОМУ КОМПОНЕНТУ) (n – 2)-МЕРНОЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ПРОСТРАНСТВО ИНДЕКСОВ ЙЕНЕКЕ Y_i КОМПОНЕНТОВ

Рассмотрим изопотенциаль (n – 1)-го компонента (опять, при произвольной нумерации компонентов системы номер компонента незначим). Пусть $G_{[n]}$, $\tilde{S}$, $\tilde{V}$, $\tilde{m}_n$ – неполный потенциал Гиббса, энтропия, объем и число молей n-го компонента фазы, рассчитанные на 1 моль первых (n – 1) компонентов фазы

$$Y_i = n_i/\sum_{j=1}^{n-1} n_j = X_i/\sum_{j=1}^{n-1} X_j = X_i/(1 - X_n), \quad \sum_{i=1}^{n-1} Y_i = 1, \quad (9)$$

$$G_{[n]} = \sum_{i=1}^{n-2} Y_i\mu_i + \left(1 - \sum_{i=1}^{n-2} Y_i\right)\mu_{n-1} = \\ = \mu_{n-1} + \sum_{i=1}^{n-2} Y_i(\partial G_{[n]}/\partial Y_i)_{T,P,Y_{j\neq i,n-1},\mu_n}. \quad (10)$$

Тогда интегральное и дифференциальные уравнения изопотенциали $(n-1)$-го компонента примут вид:

$$\mu_{n-1} = C(\text{const}) = \\ = G_{[n]} - \sum_{i=1}^{n-2} Y_i(\partial G_{[n]}/\partial Y_i)_{T,P,Y_{j\neq i,n-1},\mu_n}, \quad (11)$$

$$d\mu_{n-1} = 0 = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP + \\ + \sum_{i=1}^{n-2} dY_i(\partial G_{[n]}/\partial Y_i)_{T,P,Y_{j\neq i,n-1},\mu_n} - \tilde{m}_n d\mu_n - \\ - \sum_{i=1}^{n-2}\sum_{j=1}^{n-2} Y_i(\partial^2 G_{[n]}/\partial Y_i\partial Y_j)_{T,P,Y_{k\neq j,n-1},\mu_n} dY_j - \\ - \sum_{i=1}^{n-2} dY_i(\partial G_{[n]}/\partial Y_i)_{T,P,Y_{j\neq i,n-1},\mu_n} + \\ + \sum_{i=1}^{n-2} Y_i(\partial\tilde{S}/\partial Y_i)_{T,P,Y_{j\neq i,n-1},\mu_n} dT - \\ - \sum_{i=1}^{n-2} Y_i(\partial\tilde{V}/\partial Y_i)_{T,P,Y_{j\neq i,n-1},\mu_n} dP + \\ + \sum_{i=1}^{n-2} Y_i(\partial\tilde{m}_n/\partial Y_i)_{T,P,Y_{j\neq i,n-1},\mu_n} d\mu_n, \quad (12)$$

или окончательно:

$$\left[\tilde{S} - \sum_{i=1}^{n-2} Y_i(\partial\tilde{S}/\partial Y_i)_{T,P,Y_{j\neq i,n-1},\mu_n}\right] dT - \\ - \left[\tilde{V} - \sum_{i=1}^{n-2} Y_i(\partial\tilde{V}/\partial Y_i)_{T,P,Y_{j\neq i,n-1},\mu_n}\right] dP + \\ + \left[\tilde{m}_n - \sum_{i=1}^{n-2} Y_i(\partial\tilde{m}_n/\partial Y_i)_{T,P,Y_{j\neq i,n-1},\mu_n}\right] d\mu_n + \\ + \sum_{j=1}^{n-2}\sum_{i=1}^{n-2} Y_i(\partial^2 G_{[n]}/\partial Y_i\partial Y_j)_{T,P,Y_{k\neq j,n-1},\mu_n} dY_j = 0. \quad (13)$$

Снова перепишем дифференциальное уравнение изопотенциали $(n-1)$-го компонента в векторно-матричной форме:

$$[\tilde{S} - \mathbf{Y}\nabla\tilde{S}]dT - [\tilde{V} - \mathbf{Y}\nabla\tilde{V}]dP + \\ + [\tilde{m}_n - \mathbf{Y}\nabla\tilde{m}_n]d\mu_n + \mathbf{Y}\hat{G}_{[n]}d\mathbf{Y} = 0, \quad (14)$$

где $\mathbf{Y}$ и $d\mathbf{Y}$ – вектор состава фазы и вектор смещения состава фазы по изопотенциали n-го компонента в сокращенном по n-му компоненту концентрационном пространстве; $\nabla\tilde{S}$, $\nabla\tilde{V}$ – концентрационные градиенты $\tilde{S}$, $\tilde{V}$; $\hat{G}_{[n]}$ – оператор, соответствующий матрице вторых производных $G_{[n]ij} = (\partial^2 G_{[n]}/\partial Y_i\partial Y_j)_{T,P,Y_{k\neq j,n-1},\mu_n}$. Тогда дифференциальное уравнение изотермы-изобары-изопотенциали $(n-1)$-го компонента в векторно-матричной форме примет вид:

$$\mathbf{Y}\hat{G}_{[n]}d\mathbf{Y} + [\tilde{m}_n - \mathbf{Y}\nabla\tilde{m}_n]d\mu_n = 0, \quad (15)$$

а, в частном случае изотермы-изобары-изопотенциали 2-го компонента в трехкомпонентной системе (с учетом того, что $\mathbf{Y} \equiv Y_1$ и $\hat{G}_{[3]} \equiv G_{[3]11}$ – скаляры) следующий вид:

$$Y_1 G_{[3]11} dY_1 + [\tilde{m}_3 - (\partial\tilde{m}_3/\partial Y_1)_{T,P,\mu_3}]d\mu_3 = 0, \quad (16)$$

где $G_{[3]11} = (\partial^2 G_{[3]}/\partial Y_1^2)_{T,P,\mu_3}$. Также легко получаем дифференциальное уравнение изопотенциали n-го и $(n-1)$-го компонентов одновременно:

$$[\tilde{S} - \mathbf{Y}\nabla\tilde{S}]dT - [\tilde{V} - \mathbf{Y}\nabla\tilde{V}]dP + \mathbf{Y}\hat{G}_{[n]}d\mathbf{Y} = 0 \quad (17)$$

и дифференциальное уравнение изотермы-изобары-изопотенциали n-го и $(n-1)$-го компонентов:

$$\mathbf{Y}\hat{G}_{[n]}d\mathbf{Y} = 0. \quad (18)$$

СОКРАЩЕННОЕ (ПО $n-p$, $n-p+1$, …, n-m КОМПОНЕНТАМ) $(n-p-1)$-МЕРНОЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ПРОСТРАНСТВО ИНДЕКСОВ ЙЕНЕКЕ Z_i КОМПОНЕНТОВ

Рассмотрим изопотенциаль $(n-p-1)$-го компонента. Пусть $G_{[n-p\ \ldots\ p]}$, $\tilde{S}_{[n-p\ \ldots\ p]}$, $\tilde{V}_{[n-p\ \ldots\ p]}$, $\tilde{m}_{k[n-p\ \ldots\ p]}$ – неполный потенциал Гиббса, энтропия, объем и число молей k-го компонента фазы, рассчитанные на 1 моль первых $(n-p-1)$ компонентов в сокращенном p раз концентрационном пространстве:

$$Z_i = n_i/\sum_{j=1}^{n-p-1} n_j = X_i/\sum_{j=1}^{n-p-1} X_j, \quad \sum_{i=1}^{n-p-1} Y_i = 1. \quad (19)$$

Приведем полученные уравнения изопотенциалей без вывода. Интегральное и дифференциаль-

ное уравнение изопотенциали $(n-1)$-го компонента имеют вид:

$$\mu_{n-p-1} = C(\text{const}) = G_{[n-p\ldots p]} - \sum_{i=1}^{n-p-1} Z_i(\partial G_{[n-p\ldots n]}/\partial Z_i)_{T,P,Z_{j\neq i,n-p-1}\mu_{n-p}\cdots\mu_n}, \quad (20)$$

$$\left[\tilde{S}_{[n-p\ldots n]} - \sum_{i=1}^{n-p-1} Z_i(\partial\tilde{S}_{[n-p\ldots n]}/\partial Z_i)_{Z_{j\neq i,n-p-1}\mu_{n-p}\cdots\mu_n}\right]dT -$$

$$-\left[\tilde{V}_{[n-p\ldots n]} - \sum_{i=1}^{n-p-1} Z_i(\partial\tilde{V}_{[n-p\ldots n]}/\partial Z_i)_{Z_{j\neq i,n-p-1}\mu_{n-p}\cdots\mu_n}\right]dP +$$

$$+\sum_{j=n-p}^{n}\left[\tilde{m}_{j[n-p\ldots n]} - \sum_{i=1}^{n-p-1} Z_i(\partial\tilde{m}_{j[n-p\ldots p]}/\partial Z_i)_{Z_{j\neq i,n-p-1}\mu_{n-p}\cdots\mu_n}\right]d\mu_j + \quad (21)$$

$$+\sum_{i=1}^{n-p-1}\sum_{j=1}^{n-p-1} =$$

$$= Z_i(\partial^2 G_{[n-p\ldots n]}/\partial Z_i\partial Z_j)_{T,P,Z_{k\neq i,n-p-1}\mu_{n-p}\cdots\mu_n}dZ_j = 0.$$

Снова перепишем дифференциальное уравнение изопотенциали $(n-p-1)$-го компонента в векторно-матричной форме:

$$[\tilde{S}_{[n-p\ldots n]} - \mathbf{Z}\nabla\tilde{S}_{[n-p\ldots n]}]dT - [\tilde{V}_{[n-p\ldots n]} - \mathbf{Z}\nabla\tilde{V}_{[n-p\ldots n]}]dP + \sum_{j=n-p}^{n}[\tilde{m}_{j[n-p\ldots n]} - \mathbf{Z}\nabla\tilde{m}_{j[n-p\ldots n]}]d\mu_j + \mathbf{Z}\hat{G}_{[n-p\ldots n]}d\mathbf{Z} = 0, \quad (22)$$

где $\mathbf{Z}$ и $d\mathbf{Z}$ – вектор состава фазы и вектор смещения состава фазы по изопотенциале n-ого компонента в сокращенном p раз концентрационном пространстве; $\nabla\tilde{S}_{[n-p\ldots n]}$, $\nabla\tilde{V}_{[n-p\ldots n]}$ – концентрационные градиенты $\tilde{S}_{[n-p\ldots n]}$, $\tilde{V}_{[n-p\ldots n]}$; $\hat{G}_{[n-p\ldots n]}$ – оператор, соответствующий матрице вторых производных $G_{[n-p\ldots n]ij} = (\partial^2 G_{[n-p\ldots n]}/\partial Z_i\partial Z_j)_{T,P,Z_{k\neq j,n-p-1},\mu_{n-p}\cdots\mu_n}$.

Дифференциальное уравнение изотермы-изобары-изопотенциали $(n-p-1)$-го компонента в векторно-матричной форме имеет вид:

$$\sum_{j=n-p}^{n}[\tilde{m}_{j[n-p\ldots n]} - \mathbf{Z}\nabla\tilde{m}_{j[n-p\ldots n]}]d\mu_j + \mathbf{Z}\hat{G}_{[n-p\ldots n]}d\mathbf{Z} = 0, \quad (23)$$

дифференциальное уравнение изопотенциали любой совокупности компонентов, например n-го, $(n-p-1)$-го и $(n-p)$-го компонентов одновременно имеет следующий вид:

$$[\tilde{S}_{[n-p\ldots n]} - \mathbf{Z}\nabla\tilde{S}_{[n-p\ldots n]}]dT - [\tilde{V}_{[n-p\ldots n]} - \mathbf{Z}\nabla\tilde{V}_{[n-p\ldots n]}]dP + \sum_{j=n-p+1}^{n-1}[\tilde{m}_{j[n-p\ldots n]} - \mathbf{Z}\nabla\tilde{m}_{j[n-p\ldots n]}]d\mu_j + \mathbf{Z}\hat{G}_{[n-p\ldots n]}d\mathbf{Z} = 0, \quad (24)$$

а дифференциальное уравнение изотерм-изобар-изопотенциалей любой совокупности компонентов, например всех компонентов от $(n-p-1)$-го до n-го, включительно, следующий вид:

$$\mathbf{Z}\hat{G}_{[n-p\ldots n]}d\mathbf{Z} = 0. \quad (25)$$

МАКСИМАЛЬНО СОКРАЩЕННОЕ (ПО ВСЕМ КОМПОНЕНТАМ, КРОМЕ ПЕРВОГО) КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ПРОСТРАНСТВО ИНДЕКСА ЙЕНЕКЕ W ПЕРВОГО КОМПОНЕНТА

Рассмотрим изопотенциаль первого компонента. Пусть $G_{[W]}$, $\tilde{S}_{[W]}$, $\tilde{V}_{[W]}$, $\tilde{m}_{k[W]}$ – максимально неполный потенциал Гиббса, энтропия, объем и число молей k-го компонента фазы, рассчитанные на 1 моль первого компонента

$$G_{[W]} \equiv X_1\mu_1. \quad (26)$$

В этом случае единственный индекс Йенеке $W \equiv 1$, все соответствующие частные производные (по ∂W) равны нулю, и (21) перепишется следующим образом:

$$\tilde{S}_{[W]}dT - \tilde{V}_{[W]}dP + \sum_{j=2}^{n}\tilde{m}_{j[W]}d\mu_j = 0. \quad (27)$$

Разделив слагаемые в (27) на $\sum_{i=1}^{n} m_i/m_1$ (m_i – число молей i-го компонента в фазе), получаем фундаментальное уравнение Гиббса для фазы [5] при $d\mu_1 = 0$:

$$SdT - VdP + \sum_{j=2}^{n} X_j d\mu_j = 0, \quad (28)$$

что вполне ожидаемо. В этом плане (21), (22) можно также называть частными фундаментальными дифференциальными уравнениями фазы, записанными в метриках неполных потенциалов Гиббса.

СОКРАЩЕННОЕ (ПО *P*-МОЛЕКУЛЯРНЫМ ФОРМАМ) $(n + k - p - 1)$-МЕРНОЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ПРОСТРАНСТВО ИНДЕКСОВ ЙЕНЕКЕ $\tilde{Y}_i$ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОРМ

Итак, снова рассмотрим n-компонентную однофазную систему, в которой присутствует $(n + k)$-молекулярных форм и протекает k линейно независимых химических реакций:

$$\nu(j, 1)A_1 + \nu(j, 2)A_2 + \ldots + \nu(j, n+k)A_{n+k} = 0 \quad (1 \le j \le k), \tag{29}$$

где $\nu(j, i)$ – стехиометрический коэффициент i-й молекулярной формы – A_i в j-й химической реакции, причем ранг матрицы $\|\nu(i, j)\|$ размерностью $k_x(n + k)$ равен k.

Запишем систему условий сохранения химического равновесия, имеющую общий вид [5]:

$$\sum_{i=1}^{n+k} \nu(j, i)d\mu_i = 0 \quad (1 \le j \le k), \tag{30}$$

где μ_i – химический потенциал i-й молекулярной формы.

В данном случае мы хотим получить такую систему дифференциальных уравнений изопотенциалей молекулярных форм, чтобы условия химического равновесия по всем k обратимым химическим реакциям (30) выполнялись при движении по изопотенциалям. Такие уравнения удобно получать в метрике неполных потенциалов Гиббса в сокращенных по молекулярным формам концентрационных пространствах [21].

Сократим концентрационное пространство p раз, перейдя к метрике неполного потенциала Гиббса – $G^{[P]}$:

$$G^{[P]} = \sum_{i=1}^{n+k} \mu_i m_i - \sum_{i=n+k-p+1}^{n+k} \mu_i m_i = \sum_{i=1}^{n+k-p} \mu_i m_i, \tag{31}$$

где m_i – число молей i-й молекулярной формы в фазе. Введем мольную долю молекулярной формы в сокращенном $(n + k - p - 1)$-мерном концентрационном пространстве – $\tilde{Y}_i = m_i / \sum_{q=1}^{n+k-p} m_q$. Как и ранее в [21], обозначим условия закрепления (T, P, Y_1, Y_2, …, Y_{i+1}, …. $Y_{n+k-p-2}$, $Y_{n+k-p-1}$, $\mu_{n+k-p+1}$, $\mu_{n+k-p+2}$, …, μ_{n+k}) единым символом – $\alpha_i^{[P]}$. Введем скаляры: $S^{[P]}$, $V^{[P]}$, $G^{[P]}$, $m_l^{[P]}$ – среднюю молярную энтропию, объем, энергию Гиббса и число молей l-й молекулярной формы (в расчете на 1 моль первых $(n + k - p)$ молекулярных форм); $\nu_{jp} = \sum_{i=1}^{n+k-p} \nu(j, i)$. Введем также $(n + + k - p - 1)$-мерные векторы: $\tilde{\mathbf{Y}}, d\tilde{\mathbf{Y}}, \nabla S^{[P]}, \nabla V^{[P]}, \nabla m_l^{[P]}$ с элементами $\tilde{Y}_i$, $d\tilde{Y}_i$, $(\partial S^{[p]}/\partial \tilde{Y}_i)_{\alpha_i^{[P]}}$, $(\partial V^{[P]}/\partial \tilde{Y}_i)_{\alpha_i^{[P]}}$, $(\partial m_l^{[P]}/\partial \tilde{Y}_i)_{\alpha_i^{[P]}}$; k векторов $\mathbf{N}_j^{[P]}$ с элементами $\nu(j, i) - \nu_{jp}\tilde{Y}_i$ и оператор $\hat{G}^{[P]}$, соответствующий матрице вторых производных $G_{il}^{[P]} = (\partial^2 G^{[P]}/\partial \tilde{Y}_i \partial \tilde{Y}_l)_{\alpha_i^{[P]}}$. В результате система k уравнений (30) переписывается следующим образом [21]:

$$[\nu_{jp}S^{[P]} + \nabla S^{\{P\}}\mathbf{N}_j^{[P]}]dT = [\nu_{jp}V^{[P]} + \nabla V^{[P]}\mathbf{N}_j^{[P]}]dP + \mathbf{N}_j^{[P]}\hat{G}^{[P]}d\tilde{\mathbf{Y}} + \sum_{q=n+k-p+1}^{n+k} [\nu_{qp}m_q^{[P]} + \nabla m_q^{[P]}\mathbf{N}_j^{[P]} + \nu(j, q)]d\mu_q \quad (1 \le j \le k), \tag{32}$$

а уравнение изопотенциали $(n + k)$-го соединения (здесь и ниже, в условиях сохранения химического равновесия по всем k независимо протекающим химическим реакциям) примет вид:

$$[\nu_{jp}S^{[P]} + \nabla S^{\{P\}}\mathbf{N}_j^{[P]}]dT = [\nu_{jp}V^{[P]} + \nabla V^{[P]}\mathbf{N}_j^{[P]}]dP + \mathbf{N}_j^{[P]}\hat{G}^{[P]}d\tilde{\mathbf{Y}} + \sum_{q=n+k-p+1}^{n+k-1} [\nu_{qp}m_q^{[P]} + \nabla m_q^{[P]}\mathbf{N}_j^{[P]} + \nu(j, q)]d\mu_q \quad (1 \le j \le k), \tag{33}$$

а уравнение изотермы-изобары-изопотенциали $(n + k)$-го соединения следующий вид:

$$\mathbf{N}_j^{[P]}\hat{G}^{[P]}d\tilde{\mathbf{Y}} + \sum_{q=n+k-p+1}^{n+k-1} [\nu_{qp}m_q^{[P]} + \nabla m_q^{[P]}N_j^{[P]} + \nu(j, q)]d\mu_q \quad (1 \le j \le k). \tag{34}$$

Наконец, в частном случае изотермы-изобары-изопотенциали $(n + k)$-го, $(n + k - 1)$-го, …, $(n + k - p + 1)$-го соединений, получаем:

$$\mathbf{N}_j^{[P]}\hat{G}^{[P]}d\tilde{\mathbf{Y}}, \quad (1 \le j \le k). \tag{35}$$

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при президенте РФ (код проекта № 00-15-99334).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Филиппов В.К., Балашова И.М.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Л.: ЛГУ, 1975. Вып. 3. С. 106.
2. *Филиппов В.К.* // Химия и термодинамика растворов. Л.: ЛГУ, 1968. Вып. 2. С. 153.
3. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В., Проскурина О.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 1001.
4. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Шахматкин Б.А., Шульц М.М.* // Там же. 1999. Т. 73. С. 588.
5. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1 и 2. Л.: ЛГУ, 1967. 448 с.
6. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 3. Л.: ЛГУ, 1969. 189 с.
7. *Pitzer K.S., Mayorga G.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 2300.
8. *Pitzer K.S., Mayorga G.* // J. Sol. Chem. 1974. V. 3. P. 539.
9. *Pitzer K.S., Kim J.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 5701.
10. *Филиппов В.К., Федоров Ю.А., Чарыков Н.А.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. С. 1861.
11. *Филиппов В.К., Федоров Ю.А., Чарыков Н.А.* // Там же. 1983. Т. 28. С. 3166.
12. *Баранов А.Н., Литвак А.М., Моисеев К.Д. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 6. С. 1651.
13. *Баранов А.Н., Гусейнов А.А., Литвак А.М. и др.* // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. С. 33.
14. *Здановский А.Б.* // Труды ВНИИ Галургии. 1949. Л.; М.: Изд-во АН СССР, 1949. Вып. 21. С. 26.
15. *Якимов М.А., Носова Н.Ф., Филиппов В.К.* // Радиохимия. 1963. Т. 5. С. 474.
16. *Сторонкин А.В., Потемин С.С.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Л.: ЛГУ, 1985. Вып. 7. С. 53.
17. *Филиппов В.К., Чарыков Н.А., Солечник Н.Д.* // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. С. 1966.
18. *Филиппов В.К., Чарыков Н.А., Федоров Ю.А.* // Докл. АН СССР. Сер. физ.-хим. 1989. Т. 307. С. 913.
19. *Чарыков Н.А., Шахматкин Б.А., Чарыкова М.В., Клепиков В.В.* // Журн. физ. химии. В печати.
20. *Филиппов В.К., Соколов В.А.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Л.: ЛГУ, 1988. Вып. 8. С. 3.
21. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Шахматкин Б.А., Рахимов В.И.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 2108.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 206–209

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕСКВИТЕРПЕНОВЫХ ЛАКТОНОВ С ОБЩЕЙ ФОРМУЛОЙ $C_{15}H_{18}O_3$ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

© 2002 г. Б. К. Касенов, С. М. Адекенов, Е. С. Мустафин, Ж. К. Тухметова, А. Т. Кулыясов

Министерство образования и науки Республики Казахстан, Институт фитохимии, Караганда

E-mail:arglabin@phyto.karaganda.su

Поступила в редакцию 12.02.2001 г.

Методом изотермической калориметрии исследованы теплоты растворения гидрохлорида диметиламиноарглабина при разбавлениях моль соли : моль воды, равных 1 : 9000, 1 : 18000 и 1 : 36000. На основании полученных данных вычислена стандартная теплота растворения $C_{17}H_{25}O_3NHCl$ в бесконечно разбавленном (стандартном) водном растворе. Определена энтальпия взаимодействия водного раствора $C_{17}H_{25}O_3NHCl$ с $AgNO_3$ с образованием нитрата диметиламиноарглабина $C_{17}H_{25}O_3NHNO_3$. Косвенными методами рассчитаны термодинамические характеристики сесквитерпеновых лактонов с общей формулой $C_{15}H_{18}O_3$ (арглабин, ахиллин и эстафиатин) и около 30 их производных.

Исследования термохимических и термодинамических свойств сесквитерпеновых лактонов и их производных, как очень важных в теоретическом и практическом плане природных соединений, до настоящего времени не производилось. Следует отметить, что многие производные сесквитерпеновых лактонов обладают уникальными лечебными свойствами. Среди них особо выделяется гидрохлорид диметиламиноарглабина $C_{17}H_{25}O_3NHCl$, который в настоящее время является одним из самых эффективных противоопухолевых средств для лечения онкобольных. Данное соединение впервые получено из полыни гладкой, произрастающей в Центральном Казахстане [1–3]. Эффективность данного препарата в лечении онкобольных доказана в ведущих научных центрах США, Великобритании, Пакистана и др. стран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения энтальпии растворения $C_{17}H_{25}O_3NHCl$ в воде при различных разбавлениях и взаимодействия его водного раствора с $AgNO_3$ использован дифференциальный автоматический калориметр ДАК I-IA. Погрешность экспериментов и однородности дисперсий определения тепловых эффектов рассчитывали с применением критериев Стьюдента и Бартлетта [4].

Теплоты сгорания сесквитерпеновых лактонов с одинаковой брутто-формулой $C_{15}H_{18}O_3$, но с различиями в структуре (арглабин, ахиллин, эстафиатин) вычисляли с использованием методом Караша и Фроста [5]. Оценку $\Delta H^\circ_{пл}$ исследуемых лактонов проводили по уравнению Гамбилла [6]. Величины $\Delta_f H°$ (298.15) производных диметиламиноарглабина рассчитывали с использованием системы энтальпийных инкрементов [7].

Кристаллы $C_{17}H_{25}O_3NHCl$ для калориметрического исследования получали в опытном цехе Института фитохимии с чистотой 99.99%; его физико-химические характеристики ($t_{пл}$, плотность, рентгенографические, ИК-, ПМР-спектроскопические данные) полностью совпадали со стандартными показателями.

Экспериментальное определение энтальпии растворения $C_{17}H_{25}O_3NHCl$ в воде проводили при разбавлениях 1 : 9000, 1 : 18000 и 1 : 36000 (моль соли : моль воды) в режиме автоматической компенсации тепла. Регистрацию осуществляли посредствам самопишущего потенциометра КСП-4 и параллельно прецизионным интегратором ИП-4. Время предварительного термостатирования образца 2 ч. Перед началом опыта проводили калибровку прибора путем подачи на встроенный нагреватель калиброванного напряжения и измерения выделяющейся мощности. Проверку работы калориметра производили по измерению теплоты растворения трижды перекристаллизованного KCl при разбавлениях, равных 1 : 1600, 1 : 2400, 1 : 3200 (моль соли : моль воды). Полученная величина средней теплоты растворения KCl в воде, равная 17860 ± 283 Дж/моль, удовлетворительно согласуется с его рекомендованной величиной (17577 ± 34 Дж/моль [8]).

В табл. 1 приведены результаты калориметрического определения теплоты растворения гидрохлорида диметиламиноарглабина при различных разбавлениях.

Далее определяли теплоты взаимодействия водного раствора гидрохлорида диметиламиноар-

Таблица 1. Энтальпии растворения $C_{17}H_{25}O_3NHCl$ в воде при разбавлениях моль соли : моль воды, равных 1 : 9000 (I), 1 : 18000 (II) и 1 : 36000 (III)

m, г	$\Delta H_{раств}$, Дж/г	$\Delta H^\circ_{раств}$, кДж/моль	m, г	$\Delta H_{раств}$, Дж/г	$\Delta H^\circ_{раств}$, кДж/моль	m, г	$\Delta H_{раств}$, Дж/г	$\Delta H^\circ_{раств}$, кДж/моль
	I			II			III	
0.0103	0.639	20.34	0.0053	0.251	14.95	0.0026	0.103	13.28
0.0100	0.596	19.54	0.0052	0.256	16.12	0.0025	0.104	13.57
0.0102	0.574	18.45	0.0050	0.251	14.44	0.0025	0.106	13.87
0.0100	0.588	19.28	0.0051	0.228	14.68	0.0025	0.099	12.95
0.0101	0.588	19.11	0.0050	0.225	14.70	0.0025	0.095	12.42
0.0103	0.626	19.91	0.0051	0.235	15.14	0.0026	0.098	12.77
среднее		19.44 ± 0.69	среднее		15.34 ± 0.79	среднее		13.14 ± 0.72

Таблица 2. Энтальпии взаимодействия водного раствора $C_{17}H_{25}O_3NHCl$ с $AgNO_3$, при разбавлениях моль соли : моль воды, равных 1 : 9000 (I), 1 : 18000 (II) и 1 : 36000 (III)

m_{AgNO_3}, г	$-\Delta H$, Дж/г	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	m_{AgNO_3}, г	$-\Delta H$, Дж/г	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	m_{AgNO_3}, г	$-\Delta H$, Дж/г	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль
	I			II			III	
0.0051	1.080	36.034	0.0026	0.488	31.88	0.0012	0.211	29.80
0.0050	0.988	33.57	0.0026	0.562	36.76	0.0014	0.250	30.22
0.0051	1.052	35.05	0.0026	0.543	35.52	0.0013	0.256	29.08
0.0051	1.074	35.79	0.0025	0.530	34.70	0.0014	0.299	29.88
0.0051	0.977	33.21	среднее		34.72 ± 3.30	0.0014	0.309	30.89
среднее		34.73 ± 1.59				среднее		29.97 ± 0.91

глабина с кристаллическим нитратом серебра по следующим реакциям:

$$C_{17}H_{25}O_3NHCl(тв.) + 36\,000\ H_2O(ж.) = C_{17}H_{25}O_3NHCl(р\text{-}р, 36\,000\ H_2O),\quad (\Delta H^\circ_{раств}), \tag{1}$$

$$C_{17}H_{25}O_3NHCl(р\text{-}р, 36\,000\ H_2O) + AgNO_3(тв.) = C_{17}H_{25}O_3NH^+(р\text{-}р, 36\,000\ H_2O) + NO_3^-(р\text{-}р, 36\,000\ H_2O) + AgCl(тв.),\quad (-\Delta H^\circ\ взаимодействия). \tag{2}$$

В табл. 2 приведены результаты определения ΔH° взаимодействия. Полноту прохождения реакции (2) контролировали методами рентгенофазового анализа (образование кристаллического AgCl) и ИК-спектроскопии (образование нового производного арглабина – $C_{17}H_{25}O_3NHNO_3$ – нитрата диметиламиноарглабина). Следует подчеркнуть, что исследование взаимодействия водного раствора $C_{17}H_{25}O_3NHCl$ с $AgNO_3$ проводили также для анализа перспективы получения нового производного арглабина. Из фильтрата после калориметрических исследований в вакууме получали кристаллы $C_{17}H_{25}O_3NHNO_3$, образование которого идентифицировали методом ИК-спектроскопии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные величины энтальпии растворения $C_{17}H_{25}O_3NHCl$ при различных разбавлениях были использованы для вычисления его энтальпии растворения при бесконечном разбавлении. Согласно [9], корреляция $\Delta H^m_{раств} = f(x^{-1/2})$ (x – моляльная концентрация) для $C_{17}H_{25}O_3NHCl$ описывается следующим уравнением:

$$\Delta H^\circ_{раств}, кДж/моль = 7.16 + 2163.5x^{-1/2}. \tag{3}$$

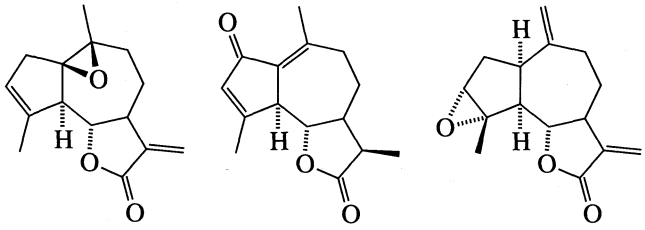
Из соотношения (3) вычислена стандартная энтальпия растворения $C_{17}H_{25}O_3NHCl$ в стандартном (бесконечно разбавленном) водном растворе, равная 7.16 ± 0.34 кДж/моль.

Далее для расчета $\Delta_f H^\circ$ (298.15) исследуемых соединений необходимо произвести оценку термодинамических характеристик самого арглабина $C_{15}H_{18}O_3$ – их основу. Следует отметить, что не-

Таблица 3. Термодинамические свойства сесквитерпеновых лактонов ($\Delta H^\circ_{сгор}$, $\Delta_f H°$ (298.15) ± 2.0%), кДж/моль

Лактон	$-\Delta H^\circ_{сгор}$	$\Delta H^\circ_{пл}$	$-\Delta_f H°$(298.15)	
			жидкий	твердый
Арглабин	8144	12.6	336.9	349.5
Ахиллин	8185	14.1	295.8	309.9
Эстафиатин	8158	12.7	322.9	335.6

сколько сесквитерпеновых лактонов (арглабин (I), ахиллин (II) и эстафиатин (III)) имеют одинаковую брутто-формулу $C_{15}H_{18}O_3$:



(I) (II) (III)

Исходя из сложности строения указанных соединений, для расчета энтальпий их сгорания мы выбрали методы Караша и Фроста [5], как наиболее подходящие для учета вкладов различных групп в теплоту сгорания. Если в методе Караша учитывается наличие в структуре кислорода, лактонового цикла, то по Фросту дополнительно принимаются во внимание оценка теплот сгорания цикленов (терпенов), двойные связи как в кольце цикленов, так и их боковых цепях. Усредненные значения теплот сгорания исследуемых лактонов, вычисленных с использованием этих двух методов приведены в табл. 3.

Несмотря на одинаковую брутто-формулу, четко прослеживаются отличия в величинах теплот сгорания лактонов, рассчитанных по способу Фроста. Хотя в методе Караша этого различия не наблюдается, в дальнейшем величины $\Delta H^\circ_{сгор}$ для лактонов, рассчитанные по данному способу, мы применяли для получения усредненных значений теплот сгорания. Далее, используя $\Delta H^\circ_{сгор}$, по циклу Гесса исходя из реакции

$$C_{15}H_{18}O_3(ж) + 18O_2(г) = 15CO_2(г) + 9H_2O(ж) + \Delta H^\circ_{сгор}, \quad (4)$$

вычисляли стандартные энтальпии образования лактонов в жидком состоянии (табл. 3). Следует отметить, что методы Караша и Фроста применены только для расчета $\Delta H^\circ_{сгор}$ жидких углеводов. Необходимые при расчете значения $\Delta_f H°$ (298.15) для CO_2(г) и H_2O(ж) заимствованы из [10].

Так как при 298.15 K исследуемые соединения находятся в кристаллическом состоянии, необходимо вычислить $\Delta_f H°$ (298.15) для их твердой модификации. Для этого нами проведена оценка $\Delta H^\circ_{пл}$ лактонов по уравнению Гамбилла [6]. Необходимые для расчета значения $T_{пл}$ лактонов заимствованы из [2]. Результаты расчета по $\Delta H^\circ_{пл}$ приведены в табл. 3.

По уравнению

$$\Delta_f H°(C_{15}H_{18}O_3тв., 298.15\ K) = \Delta_f H°C_{15}H_{18}O_3ж., 298.15\ K + \Delta H^\circ_{пл} \quad (5)$$

вычислены стандартные энтальпии образования кристаллических арглабина, ахиллина и эстафиатина их простых веществ (табл. 3).

Аналогично проводили оценку $\Delta H^\circ_{сгор}$ для $C_{17}H_{25}O_3NHCl$ по Карашу и Фросту. Из полученных величин вычислено среднее значение $\Delta H^\circ_{сгор}$ = = 10014 кДж/моль. Исходя из уравнения

$$2C_{17}H_{25}O_3NHCl(ж) + 44O_2(г) = 34CO_2(г) + 26H_2O(ж) + N_2(г) + Cl_2(г) + \Delta H^\circ_{сгор} \quad (6)$$

по Гессу вычисляли $\Delta_f H°$ ($C_{17}H_{25}O_3NHCl$ ж, 298.15 K) = 398.5 кДж/моль; $\Delta H^\circ_{пл}$ ($C_{17}H_{25}O_3NHCl$) = = 108.8 кДж/моль [6]. Далее аналогично по соотношению (5) вычисляли величину $\Delta_f H°$ (298.15) для кристаллического $C_{17}H_{25}O_3NHCl$, равную – 507.3 кДж/моль.

Используя энтальпию растворения $C_{17}H_{25}O_3NHCl$ в бесконечно разбавленном водном растворе по уравнению

$$\Delta_f H°(C_{17}H_{25}O_3NHCl, р\text{-}р, H_2O, ст.сост, 298.15\ K) = \Delta_f H°(C_{17}H_{25}O_3NHCl, (тв., 298.15\ K) - \Delta H^\circ_{раств}, \quad (7)$$

находим стандартную энтальпию образования $C_{17}H_{25}O_3NHCl$ в стандартном водном растворе, равную – 500.1 кДж/моль.

По соотношению

$$\Delta_f H°(C_{17}H_{25}O_3NH^+, р\text{-}р, H_2O, ст.сост, 298.15\ K) = \Delta_f H°(C_{17}H_{25}O_3NHCl, р\text{-}р, H_2O, ст.сост, 298.15\ K) - \Delta_f H°(Cl^-, р\text{-}р, H_2O, ст.сост, 298.15\ K) \quad (8)$$

вычислили стандартную энтальпию образования иона $C_{17}H_{25}O_3NH^+$ в стандартном водном растворе, равную – 322.9 кДж/моль. Необходимое для расчета значение $\Delta_f H°$ (Cl^-, р-р, H_2O, ст. сост. 298.15 K) заимствовано из [10].

Таблица 4. Стандартные теплоты (±5.0%, кДж/моль) образования солей неорганических кислот диметиламиноарглабина при 298.15 K (X = $C_{17}H_{25}O_3NH$)

Соединение	$-\Delta_f H°$	Соединение	$-\Delta_f H°$	Соединение	$-\Delta_f H°$
X ClO_4	462	X_2 SeO_3	1115	X BO_2	1050
X ClO_3	446	X_2 TeO_3	1148	X ReO_4	1169
X BrO_3	433	X NO_3	538	X MnO_4	908
X IO_3	586	X NO_2	432	X_2 CrO_7	2194
X_2 SO_4	1544	X_3 PO_4	2195	X_2 CrO_4	1532
X_2 SeO_4	1222	X_4 P_2O_7	3510	X_2 WO_4	650
X_2 TeO_4	1424	X_2 CO_3	1300	X_2 MoO_4	1552
X_2 SO_3	1274	X_2 C_2O_4	1467	X VO_3	1233
X_2 S_2O_3	1318	X AlO_2	1223	X NbO_3	1412

Далее используя энтальпии растворения $C_{17}H_{25}O_3NHCl$ и взаимодействия его водного раствора с $AgNO_3$ при различных разбавлениях, вычислили величины $\Delta_f H°$ ($C_{17}H_{25}O_3NHNO_3$, водн. р-р, 298.15 K) при разбавлениях, 1 : 9000, 1 : 18000 и 1 : 36000, соответственно равные –519–9, –524.0 и –521.5 кДж/моль.

Найденная величина $\Delta_f H°$ ($C_{15}H_{25}O_3NH^+$) в стандартном водном растворе позволила вычислить стандартные теплоты образования около 30 производных диметиламиноарглабина. Расчет производили следующим образом. Как было указано выше, в работе [7] разработана система термохимических энтальпийных инкрементов, по которой можно вычислить стандартные теплоты образования соединений в кристаллическом состоянии по следующей схеме:

$$\Delta_f H°(Me_m(X_\alpha O_\beta)_n, \text{тв}), (298.15\ K) = \\ = [m\Delta_f H°(Me^{n+}, \text{р-р}, H_2O, \text{ст.сост}, 298.15\ K)]K + \\ + n\Delta_f H^i(X_\alpha O_\beta^{m-}, 298.15\ K), \quad (9)$$

где $\Delta_f H^i$ – энтальпийный инкремент аниона, K – коэффициент пропорциональности. Для расчета $\Delta_f H°$ соединений по схеме (9) достаточно знать $\Delta_f H°$ катиона, а значения коэффициентов K и $\Delta_f H^i$ анионов табулированы, точность расчета ±5%. Применительно для производных диметиламиноарглабина схему (9) можно представить следующим образом (на примере $C_{17}H_{25}O_3NHNO_3$):

$$\Delta_f H°(C_{17}H_{25}O_3NHNO_3(\text{тв}), 298.15\ K) = \\ = \Delta_f H°(C_{17}H_{25}O_3NH^+, \\ \text{р-р}, H_2O, \text{ст.сост}, 298.15\ K)K + \\ + \Delta_f H^i(NO_3^-, 298.15\ K). \quad (10)$$

В табл. 4 приведены вычисленные значения $\Delta_f H°$ производных диметиламиноарглабина. Необходимые данные для расчета (значения коэффициента K и $\Delta_f H^i$ анионов) заимствованы из [7].

Таким образом, впервые экспериментальными и расчетными методами определены термодинамические константы около 30 производных сесквитерпеновых лактонов. Полученные результаты представляют интерес для направленного синтеза соединений с заданными свойствами и для физико-химического моделирования технологического процесса с участием исследуемых фитопрепаратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кагарлицкий А.Д., Адекенов С.М., Куприянов А.Н.* Сесквитерпеновые лактоны растений Центрального Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1987. 240 с.
2. *Адекенов С.М.* Сесквитерпеновые лактоны растений Казахстана. Строение, свойства и применение: Автореф. дис. … доктора хим. наук. М., 1992. 44 с.
3. *Adekenov S.* Arglabin. Its structure, properties and usage. Virginia Beach, Virginia USA, 1997. 38 p.
4. *Спиридонов В.П., Лопаткин А.А.* Математическая обработка физико-химических данных. М.: Изд-во МГУ, 1970. 221 с.
5. *Казанская А.С., Скобло В.А.* Расчеты химических равновесий. М.: Высш. школа, 1974. 288 с.
6. *Викторов В.В.* Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. М.: Химия, 1977. 360 с.
7. *Касенов Б.К., Абишев Д.Н., Бухарицын В.О.* Термохимия арсенатов щелочных металлов. Алма-Ата: Наука, 1988. 68 с.
8. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
9. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
10. *Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф.* Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л.: Химия, 1977. 392 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 210–216

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.118'123.3:546.65'73'41

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СЛОЖНООКСИДНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ La–Ca–Co–O

© 2002 г. Л. Я. Гаврилова*, В. А. Черепанов*, Т. В. Сурова*, В. А. Баймиструк*, В. И. Воронин**

**Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург*

***Российская академия наук, Уральское отделение, Институт физики металлов, Екатеринбург*

Поступила в редакцию 22.03.2001 г.

Систематически изучены фазовые равновесия в системе La–Ca–Co–O при 1100°C на воздухе. Методами рентгеновской и нейтронной порошковой дифракции определены границы растворимости и структура твердых растворов $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ и $(La_{1-y}Ca_y)_2CoO_4$. Методом термогравиметрического анализа исследована зависимость кислородной нестехиометрии сложных оксидов $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ с $x = 0.1$ и 0.2 от температуры и давления кислорода. Проведено теоретическое моделирование дефектной структуры твердых растворов $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$, дана квазихимическая интерпретация процессов разупорядочения. Определены парциально-мольные энтальпии и энтропии процесса растворения кислорода в кристаллической решетке $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов для исследования осуществляли по стандартной керамической технологии и осаждением из водных растворов. В качестве исходных реактивов использовали оксид лантана La_2O_3, карбонат кальция $CaCO_3$, оксид кобальта Co_3O_4 и металлический кобальт. Исходные реактивы предварительно прокаливали для удаления адсорбированных газов и влаги. Твердофазный синтез проводили в несколько стадий на воздухе в интервале 850–1100°C. Осаждение проводили из солянокислых и азотнокислых растворов. В качестве осадителя использовали оксалат аммония. Осадок на фильтре промывали, сушили и озоляли при 700°C в течение 3 ч. Полученные образцы перетирали и отжигали при 1100°C.

Идентификацию фаз проводили по данным рентгеновской дифракции в CuK_α-излучении. Нейтронографические исследования проводили на исследовательском реакторе ИВВ-2 на дифрактометре Д7А с двойным монохроматором. Расчеты кристаллической структуры и уточнение структурных параметров по результатам рентгеновских и нейтронографических исследований проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда.

Термогравиметрический анализ проводили на установке, позволяющей фиксировать изменения массы образца в зависимости от парциального давления кислорода и температуры. Использовали навески массой 6–10 г (точность определения – $\pm 5 \times 10^{-4}$ г). Газовые смеси с фиксированным давлением кислорода задавали смешением газов аргона, кислорода и воздуха. Контроль за давлением кислорода осуществляли с помощью измерения ЭДС электрохимического датчика ($0.9ZrO_2 + 0.1Y_2O_3$). Для определения абсолютного содержания кислорода в исследуемых образцах использовали метод полного восстановления образцов водородом в термогравиметрической установке до исходных оксидов La_2O_3, CaO и металлического кобальта.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение фазовых равновесий в системе La–Ca–Co–O проводили при 1100°C на воздухе. Для этого были приготовлены 43 образца с различным соотношением по металлическим компонентам. Известно, что в системе La–Co-O при 1100°C на воздухе образуется единственный сложный оксид $LaCoO_3$ [1]. В системе Ca–Co–O при 1100°C на воздухе было подтверждено образование твердых растворов с ограниченной растворимостью на основе CaO и CoO со структурой типа NaCl. При 1100°C предельная растворимость CaO в CoO составляет 16 мол. %, а растворимость CoO в CaO – 6 мол. % [2]. В системе La–Ca–O, проведенными нами экспериментами, подтверждено существование единственной фазы состава La_2CaO_4, обладающей ромбической элементарной ячейкой [3]. Растворимость CaO в La_2O_3 при 1100°C на воздухе не превышает 0.1 мол. %.

Согласно данным РФА закаленных образцов в системе La–Ca–Co–O при 1100°C на воздухе образуется два ряда твердых растворов: $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ и $(La_{1-y}Ca_y)_2CoO_4$. Для определения области гомогенности твердых растворов $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ были приготовлены по керамической технологии образцы с $0 \le x \le 0.8$ с шагом 0.1. Образцы с $x = 0.1$ и 0.2 стали однофазными после ~150 ч отжига, с

$x = 0.3$ – после ~300 ч. Образцы с $x \geq 0.4$ не стали однофазными и после 480 ч отжига при 1100°C на воздухе.

Получение сложных оксидов $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ осаждением из азотнокислых растворов оксалатом аммония привело к аналогичному результату. Образцы с $x \geq 0.35$ были неоднофазны. Это позволило нам сделать заключение, что граница области гомогенности находится между $x = 0.3$ и 0.35.

Рентгенограммы твердых растворов $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ с $0 \leq x \leq 0.3$ были индексированы в гексагональной установке ромбоэдрической ячейки, пространственная группа $R\bar{3}c$. В табл. 1 представлены параметры элементарной ячейки $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ с $0 \leq x \leq 0.3$, полученные из данных порошковой нейтронографии. С увеличением содержания кальция наблюдается некоторое уменьшение параметра a и объема (V) элементарной ячейки. Это связано с меньшим радиусом иона кальция ($r = 1.34$ Å, к. ч. = 12) в сравнении с радиусом иона лантана ($r = 1.36$ Å, к. ч. = 12) [4].

Для определения области существования твердых растворов $(La_{1-y}Ca_y)_2CoO_4$ были приготовлены по керамической технологии образцы с $0.1 \leq y \leq 0.8$. РФА отожженных и закаленных образцов с $0.1 \leq y \leq 0.5$ показал образование фазы со структурой типа K_2NiF_4. Однако ни один из них не стал однофазным даже после 600 ч отжига при 1100°C на воздухе. Следует отметить, что рентгенограммы образцов с $y = 0.4$ и 0.5 после ряда стадий отжига практически не изменялись, представляя собой набор рефлексов, отвечающих присутствию $LaCoO_{3-\delta}$, твердого раствора CoO в CaO и фазы со структурой типа K_2NiF_4, в то время как в образцах с $y < 0.4$ интенсивность линий очень медленно, но изменялась. Рентгенограмма образца с $y = 0.6$ отвечала наличию $LaCoO_3$, твердого раствора CoO в CaO и граничному твердому раствору со структурой перовскита, предположительного состава $La_{0.625}Ca_{0.325}CoO_{3-\delta}$. Образец с $y = 0.8$ представлял собой смесь двух насыщенных твердых растворов на основе CaO и CoO и твердого раствора граничного состава $La_{0.625}Ca_{0.325}CoO_{3-\delta}$.

Неизменный рост относительной интенсивности линий, принадлежащих фазе со структурой типа K_2NiF_4, в образцах с $y < 0.4$ привел к заключению, что область существования твердых растворов при используемых условиях лежит именно в этом интервале составов, однако скорость их образования в процессе твердофазного синтеза очень мала. Для ускорения процесса синтеза твердые растворы $(La_{1-y}Ca_y)_2CoO_4$ в интервале составов $0.15 \leq y \leq 0.40$ с шагом 0.025 получали осаждением из солянокислых и азотнокислых растворов оксалатом аммония. В результате образцы $(La_{1-y}Ca_y)_2CoO_4$ с $0.25 \leq y \leq 0.35$ стали однофазными уже после 2–3 суток отжига при 1100°C. Образец с $y = 0.375$, помимо основной фазы, содержал небольшое количество $LaCoO_{3-\delta}$ и твердый раствор CoO в CaO. Рентгенограмма однофазного твердого раствора $(La_{0.7}Ca_{0.3})_2CoO_4$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда, представлена на рис. 1, а структурные параметры для однофазных образцов приведены в табл. 2.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки твердых растворов $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$), закаленных от 1100 до ~20°C на воздухе

x	a, Å	c, Å	V, Å^3
0	5.441(1)	13.087(1)	333.5(1)
0.1	5.429(1)	13.091(1)	334.1(5)
0.2	5.423(1)	13.091(2)	333.4(1)
0.3	5.416(1)	13.083(2)	332.4(5)

По результатам РФА всех исследованных образцов диаграмма состояния системы La–Ca–Co–O при 1100°C на воздухе была разбита на девять фазовых полей (рис. 2). Кислородную нестехиометрию сложных оксидов $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ изучали методом термогравиметрического анализа как функцию температуры (в интервале 500–1200°C) и парциального давления кислорода (10^{-3} – 1 атм).

Обратимые изменения массы образцов, полученные в режиме нагревания и охлаждения при фиксированном парциальном давлении кислорода, а также при изотермическом подходе со стороны высоких и низких p_{O_2}, свидетельствовали о том, что обмен между твердой и газовой фазами осуществлялся исключительно по кислороду. Процесс обмена можно представить следующим образом:

$$La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta_0} =$$

$$= La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta} + (\Delta\delta/2)O_2,$$

$\Delta\delta = (\delta - \delta_0)$, где δ_0 – величина отклонения от стехиометрии по кислороду при начальных условиях T^0, $p^0_{O_2}$; $\Delta\delta$ – относительная кислородная нестехиометрия; δ – абсолютное значение отклонения от стехиометрического состава по кислороду при текущих T, p_{O_2}.

Результаты определения абсолютного значения нестехиометрии методом прямого восстановления $La_{0.9}Ca_{0.1}CoO_{3-\delta}$ и $La_{0.8}Ca_{0.2}CoO_{3-\delta}$ в токе водорода оказались воспроизводимыми, но, по нашему мнению, существенно завышенными. Это может быть связано с тем, что в условиях восстановления часть кобальта остается в связанном (окисленном) состоянии в составе твердого раствора на основе оксида кальция.

Для дальнейших расчетов была использована экстраполяция зависимости изменения массы в

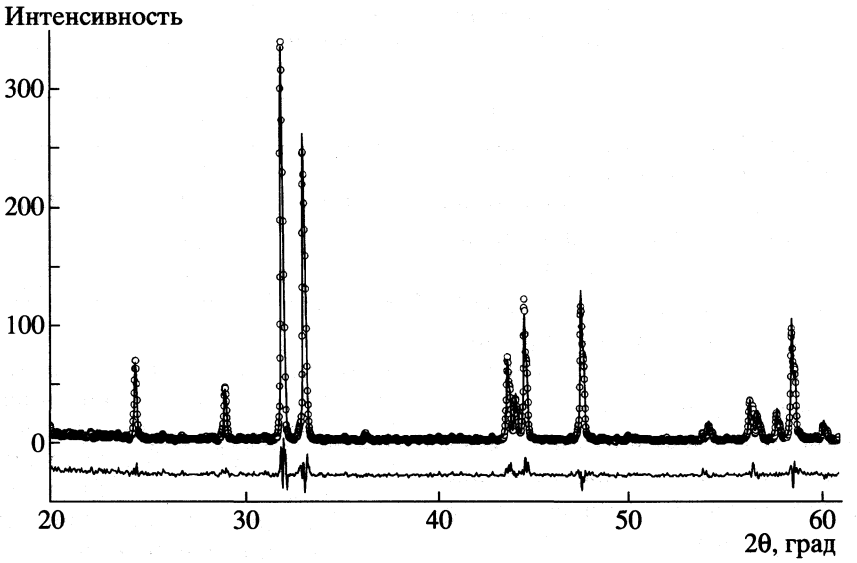


Рис. 1. Результаты обработки рентгеновских данных по методу Ритвелда для $(La_{0.7}Ca_{0.3})_2CoO_4$. Точки – данные эксперимента, верхняя слошная линия – теоретический спектр, нижняя сплошная линия – разница между экспериментальными данными и теоретической кривой.

атмосфере кислорода и воздуха на насыщение (~500°C) и предположение о том, что при этом образцы стремятся к стехиометрическому составу ($\delta = 0$). Такой прием описан в [5, 6], а правомочность его применения для этого класса оксидов подтверждена нами экспериментально для образцов $La_{1-x}Me_xCoO_{3-\delta}$ (Me = Sr, Ba). Зависимости абсолютных значений кислородной нестехиометрии при всех используемых температурах и давлениях кислорода на примере $La_{0.9}Ca_{0.1}CoO_{3-\delta}$ представлены на рис. 3. Значения кислородной нестехиометрии возрастают с увеличением температуры, уменьшением давления кислорода и увеличением содержания кальция.

Таблица 2. Структурные параметры $(La_{1-y}Ca_y)_2CoO_4$, закаленных от 1100°C на воздухе, пр. гр. I4/*mmm*: La(Ca) – (0, 0, *z*); Co – (0, 0, 0); O1 – (0, 0.5, 0); O2 – (0, 0, *z*)

Параметр	$y = 0.25$	$y = 0.30$	$y = 0.325$	$y = 0.35$
Z [La(Ca)]	0.361(1)	0.362(1)	0.362(1)	0.361(2)
Z (O2)	0.168(2)	0.166(3)	0.172(1)	0.166(2)
L(Co–O1), Å	1.909(1)	1.907(1)	1.908(2)	1.903(1)
L(Co–O2), Å	2.067(2)	2.039(1)	2.115(1)	2.032(1)
L(La–O1), Å	2.563(3)	2.554(4)	2.558(2)	2.556(2)
L(La–O2), Å	2.376(1)	2.404(1)	2.330(2)	2.381(2)
a, Å	3.819(1)	3.814(1)	3.816(2)	3.805(1)
c, Å	12.304(2)	12.285(2)	12.297(1)	12.243(1)
R_{Br}	6.46	6.58	6.28	5.55
R_f	3.66	7.98	4.02	4.13

Полученные изобарические зависимости (рис. 3) были статистически обработаны по уравнению полинома второй степени. Используя эти данные, были сделаны изотермические сечения и построены зависимости кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода. Коэффициенты соответствующих уравнений сведены в табл. 3.

Анализ процессов дефектообразования в $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ был проведен по различным моделям. Наиболее часто используемое представление об атомно-электронном разупорядочении в исследуемых оксидах базируется на положении о том, что степени окисления ионов La^{3+}, Me^{2+} и O^{2-} строго фиксированы, а степень окисления иона кобальта может меняться в пределах от +2 до +4, и, следовательно, формулу твердого раствора можно записать следующим образом:

$$La_{1-x}Ca_xCo^{3+}_{1-x+2\delta}Co^{4+}_{x-2\delta}O_{3-\delta} \quad \text{при} \quad \delta < x/2,$$

или

$$La_{1-x}Ca_xCo^{2+}_{2\delta-x}Co^{3+}_{1+x-2\delta}O_{3-\delta} \quad \text{при} \quad \delta > x/2.$$

Реакции разупорядочения (с использованием номенклатуры Крегера–Винка) запишутся:

$$\text{модель 1} - 2Co^{\cdot}_{Co} + O^{\times}_{O} = \frac{1}{2}O_2 + V^{\cdot\cdot}_{O} + 2Co^{\times}_{Co}, \quad (1)$$

$$\delta < x/2;$$

$$\text{модель 2} - 2Co^{\times}_{Co} + O^{\times}_{O} = \frac{1}{2}O_2 + V^{\cdot\cdot}_{O} + 2Co'_{Co}, \quad (2)$$

$$\delta > x/2.$$

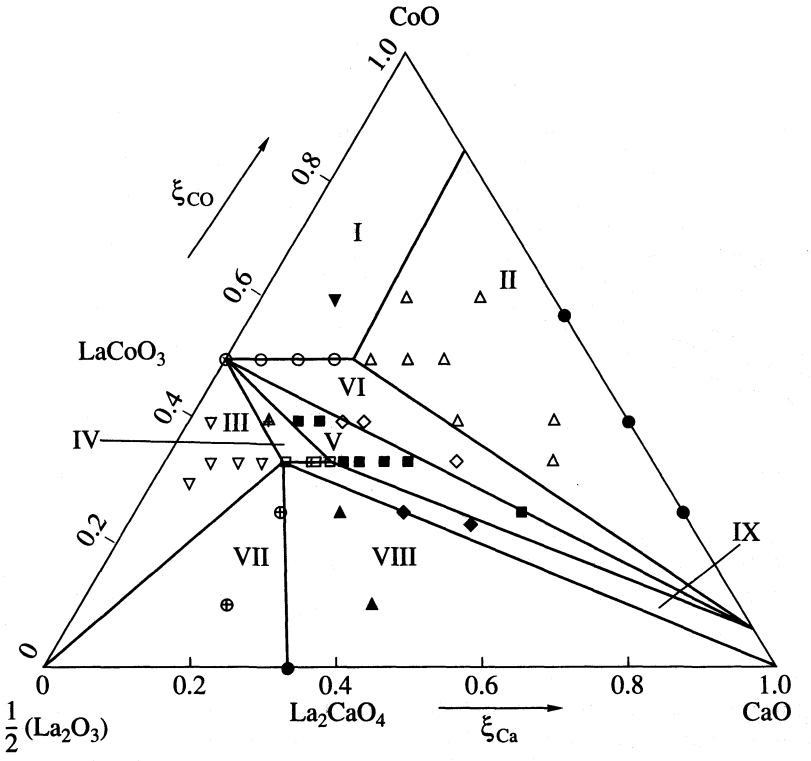


Рис. 2. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы La–Ca–Co–O при 1100°C, p_{O_2} = 0.21 атм на воздухе. Сосуществующие фазы в полях: I – $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ + тв. р-р CaO в CoO; II – насыщенный тв. р-р CaO в CoO + + насыщенный тв. р-р CoO в CaO + Ca-насыщенный $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$; III – La_2O_3 + + $LaCoO_{3-\delta}$ + граничный состав (обедненный по Ca) $(La_{1-y}Ca_y)_2CoO_4$; IV – $LaCoO_{3-\delta}$ + $(La_{1-y}Ca_y)_2CoO_4$; V – $LaCoO_{3-\delta}$ + + граничный состав (обогащенный по Ca) $(La_{1-y}Ca_y)_2CoO_4$ + насыщенный тв. р-р CoO в CaO; VI – насыщенный тв. р-р CoO в CaO + $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$; VII – La_2O_3 + La_2CaO_x + граничный состав (обедненный по Ca) $(La_{1-y}Ca_y)_2CoO_4$; VIII – La_2CaO_x + граничный состав (обедненный по Ca) $(La_{1-y}Ca_y)_2CoO_4$ + CaO; IX – $(La_{1-x}Ca_x)_2CoO_4$ + тв. р-р CoO в CaO.

Константы равновесия реакций (1) и (2) можно представить в следующем виде:

$$K_1 = \frac{[Co_{Co}^{\times}]^2[V_O^{\cdot\cdot}]p_{O_2}^{1/2}}{[Co_{Co}^{\cdot}]^2[O_O^{\times}]} \qquad (3)$$

или

$$K_1 = \frac{(1-x+2\delta)^2\delta p_{O_2}^{1/2}}{(x-2\delta)^2(3-\delta)},$$

$$K_{1a} = \frac{[Co_{Co}^{'}]^2[V_O^{\cdot\cdot}]p_{O_2}^{1/2}}{[Co_{Co}^{\times}]^2[O_O^{\times}]} \qquad (4)$$

или

$$K_{1a} = \frac{(2\delta-x)^2\delta p_{O_2}^{1/2}}{(1+x-2\delta)^2(3-\delta)}.$$

Преобразуя (3) и (4), можно получить зависимости типа $\lg p_{O_2} = f(\delta)$ при T = const для рассмотренных выше моделей разупорядочения $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$:

$$\lg p_{O_2} = 2\lg K_1 - 2\lg\left[\frac{(1-x+2\delta)^2\delta}{(x-2\delta)^2(3-\delta)}\right], \qquad (5)$$

$$\lg p_{O_2} = 2\lg K_{1a} - 2\lg\left[\frac{(2\delta-x)^2\delta}{(1-x+2\delta)^2(3-\delta)}\right]. \qquad (6)$$

Для корреляционного анализа были использованы (5) и (6). Корреляционный анализ между экспериментальными результатами в форме зависимостей $\lg(p_{O_2}) = f(\delta)$ и модельными представлениями осуществляли по процедуре "Nonlinear curve fitting" встроенного пакета программы обработки научных данных "Origin 5.0" компании Microcal. Результаты использования этих моделей для кобальтитов $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ оказались неудовлетворительными. Последовательное осуществление реакций (1) и (2) (модели 1 и 1а) неизбежно при-

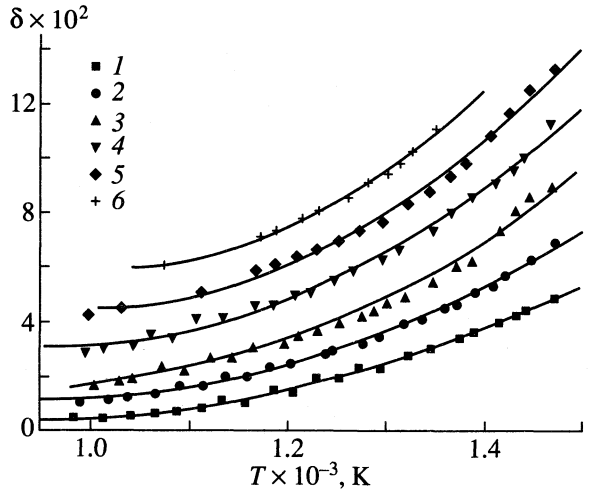


Рис. 3. Изобарические зависимости кислородной нестехиометрии от температуры для $La_{0.9}Ca_{0.1}CoO_{3-\delta}$: $\lg p_{O_2}$ [атм] = 0 (*1*), –0.68 (*2*), –1.16 (*3*), –1.63 (*4*), –2.25 (*5*), –3.00 (*6*).

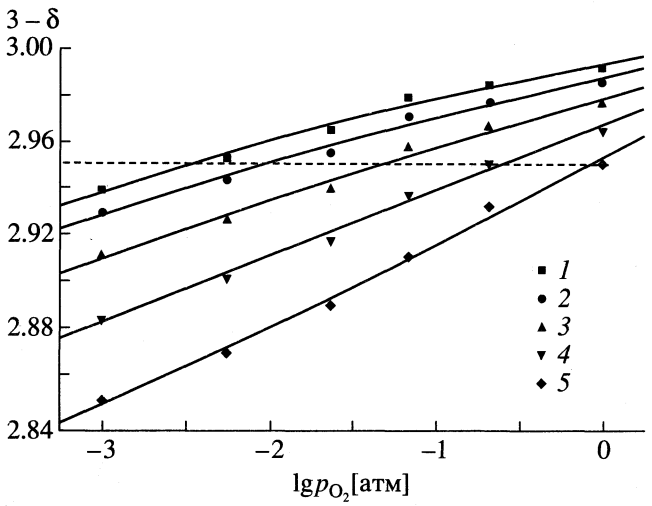


Рис. 4. Зависимости содержания кислорода в $La_{0.9}Ca_{0.1}CoO_{3-\delta}$ от давления кислорода при 1073 (*1*), 1173 (*2*), 1273 (*3*), 1373 (*4*), 1473 K (*5*).

водит к возникновению плато (перегиба) на зависимости содержания кислорода от давления вблизи "точки электронной стехиометрии" ($\delta = x/2$), как это наблюдали для ферритов лантана–стронция [6]. Для изученных частично замещенных кобальтитов лантана таких перегибов не наблюдается (рис. 4). Аналогичные результаты получены и для других кобальтитов [5, 7, 8].

Последующее моделирование дефектной структуры рассматриваемых сложных оксидов проводили в направлении разработки моделей, исключающих резкую смену типа электронного распределения в подрешетке ионов кобальта, как это предусматривает переход от модели 1 к модели 1а вблизи значения $\delta = x/2$. В первую очередь была рассмотрена возможность одновременной реализации моделей 1 и 1а во всем интервале значений δ. Это означает, что во всем интервале в образце сосуществуют ионы Co^{2+}, Co^{3+} и Co^{4+}. Для этого необходимо принять во внимание собственное электронное разупорядочение в виде

$$2Co^{\times}_{Co} = Co'_{Co} + Co^{\bullet}_{Co} \qquad (7)$$

с константой равновесия

$$K_i = [Co'][Co^{\bullet}]/[Co^{\times}]^2. \qquad (8)$$

Действительно, (7) может быть получено сочетанием (1) и (2). Иными словами, из (1), (2) и (7) лишь два являются независимыми, а третье может быть получено их комбинацией. Решение такой системы (модель 2) подразумевает использование уравнений для констант равновесия, например, (3) и (8), уравнения электронейтральности

$$2[V^{\bullet\bullet}_O] + [Co^{\bullet}_{Co}] = [Ca'_{La}] + [Co'_{Co}] \qquad (9)$$

и материального баланса

$$[Co^{\times}_{Co}] + [Co^{\bullet}_{Co}] + [Co'_{Co}] = 1. \qquad (10)$$

Учитывая, что $[Ca'_{La}] = x$ и $[V^{\bullet\bullet}_O] = \delta$ решение системы уравнений можно представить в виде

$$[Co^{\bullet}_{Co}] = \\ = [X + (X^2 + 4K_i(1 - 4K_i)(1 + x - 2\delta)^2)^{1/2}]/2(1 - 4K_i) = \\ = Y/2(1 - 4K_i), \qquad (11)$$

Таблица 3. Коэффициенты уравнений $\lg\delta = A + B_1 \times \lg p_{O_2} + B_2(\lg p_{O_2})^2$ зависимостей кислородной нестехиометрии $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ от давления кислорода

–A	$-B_1$	$-B_2$	r	T, K
$La_{0.9}Ca_{0.1}CoO_{3-\delta}$				
2.177	0.5362	0.0714	0.996	1073
1.904	0.3897	0.0453	0.992	1173
1.671	0.3182	0.0364	0.996	1273
1.478	0.2852	0.0342	0.995	1373
1.317	0.2694	0.0341	0.993	1473
$La_{0.8}Ca_{0.2}CoO_{3-\delta}$				
1.717	0.3012	0.0037	0.998	1173
1.437	0.2234	0.0002	0.999	1273
1.227	0.1882	0.0005	0.995	1373
1.058	0.1685	0.0002	0.997	1473

Обозначения: *r* – фактор корреляции.

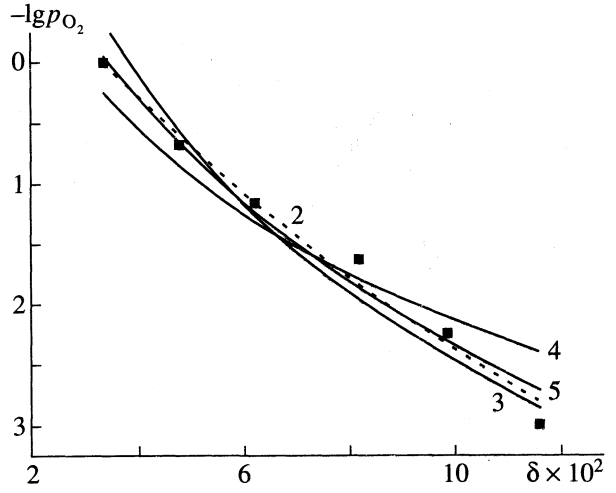


Рис. 5. Результаты обработки экспериментальных зависимостей нестехиометрии $La_{0.9}Ca_{0.1}CoO_{3-\delta}$ от давления кислорода (при 1373 K) по модельным представлениям 2–5 (табл. 4).

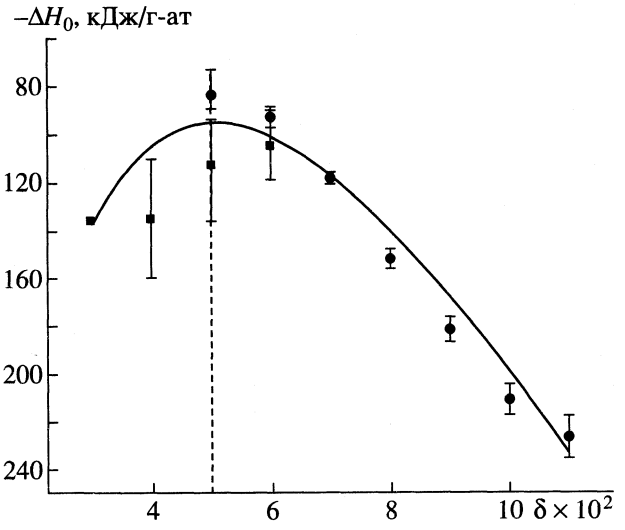


Рис. 6. Зависимость парциальной мольной энтальпии от значения кислородной нестехиометрии в $La_{0.9}Ca_{0.1}CoO_{3-\delta}$.

где

$$X = x - 2\delta - 4K_i - 4K_i x + 8K_i\delta \qquad (12)$$

и

$$\lg p_{O_2} = 2\lg K_1 + 2\lg\left(\frac{3+\delta}{\delta}\right) + 4\lg(Y[Co_{Co}^{\cdot}]/2) - \qquad (13)$$

$$-4\lg\{(1+x-2\delta)(1-4K_i) - (Y[Co_{Co}^{\cdot}])\}.$$

Альтернативной моделью, которая нечувствительна к точке "электронной стехиометрии", являются представления о делокализованных электронах. Рассмотрение электронного строения в кобальтитах РЗЭ в [9] не исключает такой возможности. В рамках квазихимического подхода процессы разупорядочения в этом случае можно представить путем образования двукратно и однократно ионизированных вакансий кислорода:

$$\text{модель } 3 - O_O^{\times} = (1/2)O_2 + V_O^{\cdot\cdot} + 2e', \qquad (14)$$

$$\text{модель } 4 - O_O^{\times} = (1/2)O_2 + V_O^{\cdot} + e'. \qquad (15)$$

Константы равновесия для моделей 3 и 4 (с учетом условий электронейтральности $2[V_O^{\cdot\cdot}] = n$ и $[V_O^{\cdot}] = n$ соответственно

$$K_3 = \frac{[V_O^{\cdot\cdot}]n^2}{[O_O^{\times}]}p_{O_2}^{1/2} \quad \text{или} \quad K_3 = \frac{4\delta^3}{(3-\delta)}p_{O_2}^{1/2} \qquad (16)$$

и

$$K_4 = \frac{[V_O^{\cdot}]n}{[O_O^{\times}]}p_{O_2}^{1/2} \quad \text{или} \quad K_4 = \frac{\delta^2}{(3-\delta)}p_{O_2}^{1/2}. \qquad (17)$$

Далее была рассмотрена модель, в которой наряду с процессами, протекающими в рамках моделей 3 и 4, происходит собственное электронное разупорядочение (модели 5 и 6). Собственное электронное разупорядочение в рамках представлений о несвязанном электроне

$$\text{"0"} = e' + h^{\cdot}. \qquad (18)$$

Решение соответствующих систем уравнений и преобразование результата к виду, удобному для корреляционного анализа, приводит к выражениям:

$$\lg p_{O_2} = 2\lg(K_5(3-\delta)/\delta) - 4\lg(\delta + (\delta + K_{ii})^{1/2}), \qquad (19)$$

$$\lg p_{O_2} = 2\lg(2K_6(3-\delta)/\delta) - 2\lg[\delta + (\delta + 4K_{ii})^{1/2}]. \qquad (20)$$

Корреляционный анализ показал несколько лучшую сходимость с экспериментальными данными (по сравнению с моделями 1 и 1а) моделей 3 и 4. Однако наилучшие результаты дало использование моделей 2 и 5, т.е. когда наряду с атомным, было учтено и собственное электронное разупорядочение (рис. 5, табл. 4). Факторы корреляции,

Таблица 4. Параметры моделей 2–5 (рис. 5)

Модель	χ^2	R^2	K	K_i
2	0.01993	0.98639	2.60976	0.00727
3	0.06166	0.94737	0.00008	
4	0.10346	0.91169	0.00029	
5	0.3695	0.97477	0.0001	0.00218

полученные при использовании этих моделей, достаточно близки, что не позволяет сделать однозначный выбор в пользу какой-либо из них. Известно, что при частичном замещении лантана на щелочноземельные металлы происходит существенное увеличение электропроводности и смена типа проводимости с полупроводникового на металлический [10, 11]. В этой связи также трудно сделать обоснованный выбор в пользу локализованных или квазисвободных электронов.

Расчет термодинамических параметров – значений парциальной мольной энтальпии и энтропии кислорода в соответствии с известными соотношениями:

$$\Delta\mu_O = \frac{RT}{2}\ln p_{O_2}, \quad \Delta\mu_O = \Delta\bar{H}_O - T\Delta\bar{S}_O, \qquad (21)$$

$$\ln(p_{O_2})_\delta = \frac{2\Delta\bar{H}_O}{RT} - \frac{2\Delta\bar{S}_O}{R}$$

показывает наличие экстремумов вблизи точки "электронной стехиометрии" (рис. 6). Это свидетельствует о сложном влиянии электронной подсистемы на процессы атомного разупорядочения и требует дальнейшего изучения электронной структуры сложных оксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32070) и CRDF (№ REC 005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петров А.Н., Черепанов В.А., Новицкий Е.М., Жуковский В.М.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 11. С. 2662.
2. *Woermann E., Muan A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. № 5. P. 1455.
3. JCPDS–ICDD, карточка № 42–343.
4. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // Acta Cryst. 1969. V. 25. P. 925.
5. *Mizusaki J., Mima Y., Yamauchi S. et al.* // J. Solid State Chem. 1989. V. 80. P. 102.
6. *Mizusaki J., Yoshihiro M., Yamauchi S., Fueki K.* // Ibid. 1985. V. 58. P. 257.
7. *Petrov A.N., Cherepanov V.A., Kononchuk O.F., Gavrilova L.Ya.* // Ibid. 1990. V. 87. № 7. P. 69.
8. *Cherepanov V.A., Gavrilova L.Ya., Petrov A.N. et al.* // Solid Oxide Fuel Cells. (SOFC V) / Ed. by Stimming U., Singhal S.C., Tagawa H., Lehnert W. Proc. vol. 97–40. The Electrochem. Soc., Inc. Pennington, New Jersey, USA. P. 897.
9. *Raccach P.M., Goodenough J.B.* // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. № 2. P. 1209.
10. *Taguchi H., Shimada M., Koizumi M.* // J. Solid State Chem. 1982. V. 44. P. 254.
11. *Kononyuk I.F., Tolochko S.P., Lutsko V.A., Anishchik V.M.* // Ibid. 1983. V. 48. № 2. P. 209.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 217–220

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ГАЗООБРАЗНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ

© 2002 г. Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

Поступила в редакцию 13.04.2001 г.

Для газообразных фуллеренов C_{28}, C_{32}, C_{44}, C_{50}, C_{56}, C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{84}, C_{90} и C_{94} с помощью расчетных методов оценены величины ΔH°_{298}, S°_{298}, $H^\circ_{298}-H^\circ_0$, C°_{p298} и $C_p(T)$. Рассчитаны температурные зависимости приведенной энергии Гиббса фуллеренов для интервала 298–6000 K.

Структура, электронное строение, химические и термодинамические свойства конденсированных и газообразных фуллеренов в последнее десятилетие интенсивно изучаются (см., например, [1–6]). Результаты исследований позволяют предполагать, что в системе углерод–газ образуются газообразные фуллерены C_{28}, C_{32}, C_{44}, C_{50}, C_{56}, C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{84}, C_{90} и C_{94}. Возможность образования фуллеренов другого состава, естественно, также нельзя исключить.

Известно [7], что в системе углерод–газ существуют более простые газообразные соединения углерода, состав которых изменяется от C_1 до C_5. Термохимические свойства и термодинамические функции этих веществ определены и приведены в [7], а также введены в банки данных (БД) ИВТАНТЕРМО и АСТРА.BAS [8]. Для фуллеренов C_{60} и C_{70} в состоянии идеальных газов в работе [6] на основе анализа известной информации оценены величины ΔH°_{298} (2530 и 2755 кДж/моль соответственно), S°_{298} (543.9 и 613.9 Дж/(K моль)), $H^\circ_{298} - H^\circ_0$ (58.44 и 67.98 Дж/моль), а также рассчитаны и приведены в табличном виде численные значения S°_T, C_{pT}, $(H_T - H^\circ_0)/T$, $(G_T - H^\circ_0)/T$, ΔH°_T и ΔG°_T в интервале температур 0–5000 K. Для газообразных фуллеренов другого состава сведений об их термодинамических характеристиках нами не обнаружено.

Цель настоящей работы – оценка величин неизвестных термодинамических свойств (ΔH°_{298}, S°_{298}, $H^\circ_{298} - H^\circ_0$, C°_{p298}, $C_p(T)$) для газообразных фуллеренов C_{28}, C_{32}, C_{44}, C_{50}, C_{56}, C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{84}, C_{90} и C_{94}, а также температурной зависимости теплоемкости для фуллеренов C_{60} и C_{70}; расчет температурных зависимостей приведенных энергий Гиббса всех перечисленных соединений в интервале 298–6000 K и введение этих функций в БД АСТРА.OWN [9] для последующего использования при термодинамическом моделировании [8].

Таблица 1. Известные стандартные термодинамические характеристики некоторых газообразных соединений углерода C_n

n	ΔH°_{298}, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(K моль)	$H^\circ_{298} - H^\circ_0$, кДж/моль	$C^\circ_{p\,298}$, Дж/(K моль)
1	716.67	158.0	6.534	20.83
2	830.90	197.15	10.215	43.76
3	839.83	237.10	11.980	41.72
4	1033.87	252.60	13.070	57.12
5	1050.85	271.20	16.103	74.10
60	2346 ± 12	543.9	58.408	498.5
70	2755 ± 23	613.9	68.093	585.1

Примечание. Для C_{60} и C_{70} приведены значения по данным [6], для остальных соединений – по данным ИВТАНТЕРМО из БД АСТРА.BAS [8].

Таблица 2. Результаты аппроксимации зависимости (1) уравнениями линейной регрессии $\lg\varphi \approx A + B\lg n$ по данным табл. 1

φ	A	B	$K_к$	±Δ
ΔH°_{298}	2.8134	0.3304	0.9929	0.03103
S°_{298}	2.2119	0.3059	0.9980	0.01553
$H^\circ_{298} - H^\circ_0$	0.8212	0.5397	0.9990	0.02570
$C^\circ_{p\,298}$	1.3212	0.7757	0.9963	0.05244

Обозначения: φ – свойство, $K_к$ – коэффициент корреляции, Δ – среднеквадратичное отклонение; размерности термодинамических характеристик те же, что и в табл. 1.

Таблица 3. Коэффициенты a, b и c зависимостей C_p, Дж/(К моль) $= a + b \cdot 10^{-3} T - c \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, рассчитанные для газообразных соединений углерода по табличным данным [6, 7]

Соединение	a	b	c
	298–1500 K		
C_3	50.945	4.530	8.614
C_4	67.936	6.601	12.770
C_5	84.918	8.855	17.334
C_{60}	1019.061	233.292	520.355
C_{70}	1188.776	285.825	642.540
	1500–6000 K		
C_3	57.240	17.570	33.535
C_4	77.553	18.906	45.300
C_5	98.152	20.008	57.200
C_{60}	1351.761	37.601	768.776
C_{70}	1590.377	39.102	903.233

Таблица 4. Уравнения (3): $\lg y = A + B\lg n$ для оценки численных коэффициентов y в зависимости (2)

y	A	B	$K_к$	±Δ
	298–1500 K			
a	1.2306	0.9997	0.9998	0.0006
b	0.0276	1.3162	0.9999	0.0004
c	0.2821	1.3690	0.9999	0.0004
	1500–6000 K			
a	1.2542	1.0554	0.9997	0.0006
b	1.1237	0.2540	0.9999	0.0004
c	1.0266	1.0455	0.9998	0.0006

Нами были проанализированы численные зависимости

$$\lg\varphi = f(\lg n), \qquad (1)$$

где φ – свойство (ΔH°_{298}, S°_{298}, $H^\circ_{298} - H^\circ_0$, C°_{p298}), n – число атомов углерода в соединении, для газообразных соединений C_1–C_5, C_{60}, C_{70}, у которых перечисленные свойства известны [6, 7] (см. табл. 1). Результаты регрессионного анализа (табл. 2) показывают, что зависимости (1) описываются линейными уравнениями с высокими коэффициентами корреляции ($K_к$) (от 0.993 до 0.999) и небольшими среднеквадратичными отклонениями (Δ) (от 0.052 до 0.015) от известных данных (см. рисунок). Данные табл. 2 были использованы для расчета неизвестных стандартных термодинамических свойств газообразных фуллеренов.

Для определения в интервале 298–6000 K неизвестных температурных зависимостей теплоемкости в традиционной форме

$$C_p(T)_j, \text{ Дж/(К моль)} = a_j + 10^{-3} b_j T - 10^5 c_j T^{-2} \qquad (2)$$

была выполнена следующая последовательность операций. Для газообразных соединений C_3–C_5, C_{60} и C_{70} по табличным данным [6, 7] рассчитаны коэффициенты a_j, b_j и c_j зависимости (2). При этом, исходя из анализа значений теплоемкости при различных температурах [6, 7], мы сочли необходимым представить величины $C_p(T)$ для каждого соединения в двух последовательных интервалах температур: 298–1500 и 1500–6000 K. Результаты этих вычислений приведены в табл. 3. Среднее различие рассчитанных по уравнениям табл. 3 величин теплоемкостей различных соединений углерода от табличных сведений [6, 7] для каждой температуры не превышает ±5%.

Затем, учитывая, что зависимость $\lg(C^\circ_{p298})_j = f(\lg n_j)$ хорошо аппроксимируется линейным уравнением (см. табл. 2), предположили, что каждый из численных коэффициентов a, b и c зависимости (2) для каждого j-го соединения углерода в различных температурных интервалах (см. табл. 3) линейно зависит от числа атомов углерода в форме

$$\lg y_j = f(\lg n_j), \qquad (3)$$

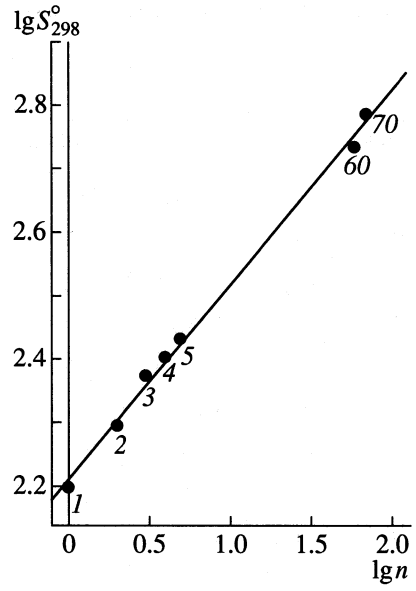
где $y_j = a_j$, b_j или c_j. Высокие коэффициенты корреляции, полученные при анализе зависимости (3) (см. табл. 4), показывают правомерность сделанного предположения. Поэтому неизвестные численные значения коэффициентов a, b и c для фуллеренов рассчитаны с использованием уравнений табл. 4.

Таблица 5. Рассчитанные термохимические свойства некоторых газообразных фуллеренов (C_p, Дж/(К моль) = $= a + 10^{-3}\,bT - 10^5\,cT^{-2}$)

Соединение	ΔH°_{298}, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(К моль)	$H^\circ_{298} - H^\circ_0$, кДж/моль	298–1500 K			1500–6000 K		
				a	b	c	a	b	c
C_{28}	1956.8	451.4	40.02	475.5	85.5	183.3	564.5	31.0	346.5
C_{32}	2045.0	470.2	43.00	543.4	102.0	220.1	656.3	32.0	398.5
C_{44}	2271.9	518.4	51.07	747.2	155.1	340.3	937.4	34.75	555.9
C_{50}	2370.0	539.0	54.72	849.1	183.5	405.4	1080.7	35.9	635.4
C_{56}	2460.4	558.0	58.17	951.0	213.0	473.4	1225.8	37.0	715.3
C_{60}	2517.1	570.0	60.38	1018.9	233.3	520.3	1323.5	37.6	708.8
C_{70}	2648.6	597.5	65.61	1188.8	285.8	642.6	1570.4	39.1	903.3
C_{76}	2721.6	612.7	68.60	1290.7	318.5	719.2	1720.2	40.0	984.4
C_{84}	2813.1	631.7	72.40	1426.5	363.3	824.8	1922.3	41.0	1093
C_{90}	2877.9	645.2	75.15	1528.4	397.9	906.5	2073.7	41.7	1174.8
C_{94}	2919.6	653.8	76.93	1596.3	421.3	962.1	2176.8	42.1	1229.4

Таблица 6. Коэффициенты температурной зависимости и приведенной энергии Гиббса газообразных фуллеренов, кал/(К моль) ($\varphi_6 = \varphi_7 = 0$)

Соединение	T, K	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5
C_{28}	298–1500	362.755	113.6474	–0.0219053	3.99106	102.178
	1500–6000	400.51	134.9191	–0.04141	5.9764	37.046
C_{32}	298–1500	401.907	129.876	–0.026303	4.71611	121.896
	1500–6000	450.263	156.8598	–0.04763	7.1658	38.241
C_{44}	298–1500	515.889	178.5854	–0.0406673	6.99517	185.352
	1500–6000	598.672	224.0444	–0.06644	10.9216	41.528
C_{50}	298–1500	571.238	202.9401	–0.0484469	8.18596	219.291
	1500–6000	672.591	258.294	–0.07594	12.8868	42.902
C_{56}	298–1500	625.737	227.2948	–0.0565731	9.40596	254.544
	1500–6000	746.471	292.9738	–0.08549	14.9109	44.216
C_{60}	298–1500	616.46	227.7011	–0.057387	9.56344	352.537
	1500–6000	792.815	323.1124	–0.09176	17.4103	44.933
C_{70}	298–1500	753.985	284.1304	–0.076793	12.2968	341.542
	1500–6000	922.866	375.3352	–0.10795	19.7596	46.726
C_{76}	298–1500	802.271	308.4851	–0.085947	13.65951	380.62
	1500–6000	992.799	411.1383	–0.11765	21.9917	47.802
C_{84}	298–1500	870.983	340.9421	–0.0985665	15.4304	434.157
	1500–6000	1091.414	459.4415	–0.13062	24.9666	48.997
C_{90}	298–1500	921.96	365.2969	–0.1083299	16.78242	475.505
	1500–6000	1165.157	495.627	–0.1404	27.1819	49.833
C_{94}	298–1500	955.653	381.5254	–0.1149742	17.69425	503.469
	1500–6000	1214.649	520.2684	–0.14692	28.7356	50.311



Пример выполнения линейной зависимости (1): $\lg(S^\circ_{298})_j = f(\lg n_j) \approx 2.2119 + 0.3059 \lg n_j$. Номера точек соответствуют числу атомов углерода в соединении.

Итоговые результаты оценки термодинамических свойств газообразных фуллеренов на основании выявленных закономерностей их изменения приведены в табл. 5. С использованием этих свойств по подпрограмме ТЕРМОС пакета АСТРА.4 [8] рассчитаны температурные зависимости приведенной энергии Гиббса в виде

$$\Phi^*(T) = \varphi_1 + \varphi_2 \ln x + \varphi_3 x^{-2} + \varphi_4 x^{-1} + \varphi_5 x + \varphi_6 x^2 + \varphi_7 x^3, \quad (4)$$

где φ_i – численные коэффициенты (см. табл. 6), а $x = T \times 10^{-4}$, К. Полученная информация введена в БД АСТРА.OWN [9].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32707).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // УФН. 1991. Т. 161. № 7. С. 173.
2. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // Там же. 1993. Т. 163. № 2. С. 33.
3. *Соколов В.И., Станкевич И.В.* // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 5. С. 455.
4. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // УФН. 1995. Т. 165. № 9. С. 977.
5. *Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В.* // Там же. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195.
6. *Дикий В.В., Кабо Г.Я.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 2. С. 107.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1979. Т. II. Кн. 2. С. 239–247.
8. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 350 с.
9. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1997. 230 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 221–226

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 66.011:536.46

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ АВТОВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССОВ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

© 2002 г. А. П. Герасев

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

Поступила в редакцию 10.05.2001 г.

Рассмотрено термодинамическое описание неподвижного слоя катализатора в приближении квазигомогенной модели при протекании обратимой реакции и построена неравновесная энтропия быстрых и медленных тепловых волн. Показано, что полное производство энтропии в распределенной открытой нелинейной системе является функционалом автоволнового решения. Установлены закономерности производства энтропии в быстрых и медленных тепловых волнах. Показано существование пространственно-временной диссипативной структуры (быстрой тепловой волны) вблизи термодинамически равновесного состояния.

Теория распространения нелинейных волн в активных распределенных кинетических системах берет свое начало в работах А.Н. Колмогорова, И.Г. Петровского, Н.С. Пискунова [1], Р. Фишера [2] и Я.Б. Зельдовича, Д.А. Франк-Каменецкого [3, 4]. Проблема образования упорядоченных в пространстве и времени структур в сложных открытых системах в результате потери устойчивости однородного состояния очень общая, протекающие при этом процессы называют автоволновыми [5]. И. Пригожин с сотрудниками [6] впервые обратил внимание на термодинамический аспект этой проблемы – процессы диссипации энергии (производство энтропии). В [7–9] вариационные принципы термодинамики необратимых процессов были распространены на медленные тепловые волны (МТВ), которые возникают в слое предварительно разогретого катализатора при подаче холодной реакционной смеси. При протекании обратимой реакции наряду с хорошо известными МТВ могут распространяться быстрые тепловые волны (БТВ), о существовании которых стало известно только в результате теоретических исследований [10–12].

Цель настоящей работы – анализ термодинамических свойств и построение неравновесной энтропии распределенной открытой нелинейной системы в условиях стационарного распространения МТВ и БТВ. Исследование качественными и численными методами закономерностей локального и полного производства энтропии в системе позволит глубже изучить физическую природу этих сложных нелинейных явлений (пространственно-временных диссипативных структур).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПРОЦЕССОВ

Математическая модель нестационарных процессов в неподвижном слое катализатора в приближении пористой среды (как двух взаимопроникающих континуумов) в простейшей постановке складывается из трех подсистем. Модель учитывает химическое превращение веществ и реакционное тепловыделение, конвективный поток реакционной газовой смеси через слой катализатора, эффективную теплопроводность продуваемого зернистого слоя. Процессы тепломассопереноса в зерне катализатора предполагаются настолько интенсивными, что различием концентраций и температур между газом и катализатором (как на его поверхности, так и внутри) можно пренебречь. Рассматривается течение газа с пренебрежимо малым градиентом давления и предполагается, что реакционная смесь подчиняется закону идеальных газов. Тогда при протекании в слое катализатора обратимой химической реакции $A \rightleftharpoons B$ математическое описание имеет вид [7, 8, 10–12]

$$(\varepsilon_g \rho_g C_p + \varepsilon_c \rho_c C_c)\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda\frac{\partial^2 T}{\partial l^2} - \rho_g u C_p \frac{\partial T}{\partial l} + q c_0 \nu(T, c), \quad (1)$$

$$\varepsilon_g \frac{\partial c}{\partial t} = -u\frac{\partial c}{\partial l} - \nu(T, c) \quad (2)$$

с условиями на границах

$$l = -L/2: \lambda \partial T/\partial l = \rho_g u C_p (T - T_0), \quad c = c_{A,0}/c_0, \quad (3)$$

$$l = +L/2: \lambda \partial T/\partial l = 0, \quad (4)$$

и начальными условиями

$$T = 0: T(0, l) = T_n, \quad c(0, l) = c_n.$$

Здесь $c_0 = c_{A,0} + c_{B,0}$; $c_{A,0}$ и $c_{B,0}$ – концентрации реагентов А и В на входе в слой катализатора; c_A и $c = c_A/c_0$ – размерная и безразмерная концентрация реагента A; C_p и C_c – теплоемкости газа и катализатора; T_0, T и T_n – входная, текущая и начальная температуры; t – время; u – скорость потока реагентов на полное сечение слоя катализатора; l и L – продольная координата и длина слоя катализатора; q – тепловой эффект реакции; ε и ε_p – пористость слоя и зерна катализатора; $\varepsilon_g = \varepsilon + (1 - \varepsilon)\varepsilon_p$, $\varepsilon_c = 1 - \varepsilon_g$ – объемные доли газовой и твердой фаз; λ – эффективный коэффициент продольной теплопроводности слоя катализатора; ρ_g и ρ_c – плотности газа и катализатора.

Скорость обратимой химической реакции первого порядка описывается выражением:

$$\nu(T, c) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) c\left[1 - \frac{p_B}{p_A K_p(T)}\right] = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) c\left[1 - \frac{1-c}{cK_p(T)}\right], \quad (5)$$

где $K_p(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_T^\circ}{R}\right) = k_e \exp\left(\frac{q}{RT}\right)$ – константа равновесия реакции; E – энергия активации; k_0 и k_e – предэкспоненциальные множители константы скорости и константы равновесия; ΔG_T°, ΔH_T° и ΔS_T° – энергия Гиббса, энтальпия и энтропия реакции при стандартном давлении; p_A и p_B – парциальные давления реагентов А и В ($p_k = c_k RT$); R – универсальная газовая постоянная.

УРАВНЕНИЕ БАЛАНСА ЭНТРОПИИ В СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

Термодинамика неравновесных, динамических систем базируется на двух общих положениях: принципе локального равновесия и втором законе термодинамики, согласно которому необратимые процессы всегда приводят к возрастанию энтропии [6, 14, 15]

$$\partial(\rho s)/\partial t = -\operatorname{div} J_{s,\Sigma} + \sigma, \quad (6)$$

где s – энтропия на единицу массы; ρ – полная плотность; $J_{s,\Sigma}$ – полный поток энтропии; σ – локальное производство энтропии.

Следует отметить, что понятие локального равновесия необходимо отнести не к точке континуума, а к некоторой элементарной ячейке, для которой применимо уравнение Гиббса [6, 14, 15]

$$Tds = dh - \frac{1}{\rho} dp - \sum_{k=1}^{n} \mu_k dy_k, \quad (7)$$

где p – давление; h – энтальпия; μ_k и y_k – химический потенциал и массовая концентрация k-го компонента.

Уравнение теплового баланса (притока теплоты) (1) выводится из закона сохранения энергии, который можно записать в виде баланса энтальпии [7, 8]. Учитывая уравнение сохранения полного количества вещества в потоке $\varepsilon_g \partial\rho_g/\partial t = -\partial(\rho_g u)/\partial l$, и принимая $dh_c = C_c dT$, можно показать, что уравнение (1) эквивалентно следующему:

$$\frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g h_g + \varepsilon_c \rho_c h_c)}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho_g u h_g)}{\partial l} + \frac{\partial}{\partial l}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial l}\right), \quad (8)$$

где $h_g = (\rho_A h_A + \rho_B h_B)/\rho_g$; $h_A(T) = h_A^\circ + C_p(T - T_0)$ и $h_B(T) = h_B^\circ + C_p(T - T_0)$ – парциальные энтальпии реагентов А и В, отнесенные к единице массы; h_c – энтальпия единицы массы катализатора; ρ_A, ρ_B – плотности реагентов А и В.

Используя (6), (7) и термодинамические соотношения [6, 14, 15], можно перейти от баланса энтальпии (8) к балансу энтропии

$$\frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g s_g + \varepsilon_c \rho_c s_c)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial l}\left(\rho_g u s_g - \frac{\lambda}{T}\frac{\partial T}{\partial l}\right) + \frac{A\rho_g \nu}{T} + \frac{\lambda}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)^2. \quad (9)$$

Здесь $A = R_m T \ln[K_p(T) p_A/p_B]$ – химическое сродство реакции на единицу массы смеси; s_g, s_c – энтропии единицы массы смеси и катализатора; $R_m = Rc_0/\rho_g$. Второй и третий члены в правой части (9) описывают локальное производство энтропии в системе

$$\sigma = \sigma_{ch} + \sigma_q = \frac{A\rho_g \nu}{T} + \frac{\lambda}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)^2 \geq 0, \quad (10)$$

обусловленное протеканием химической реакции σ_{ch} и переносом теплоты σ_q. Известно, что в силу принципа симметрии Кюри потоки и термодинамические силы различной тензорной размерности не могут быть связаны между собой [6, 14, 15]. Следовательно, соотношения взаимности Онсагера в рассматриваемом случае не играют роли.

Заметим, что (1), (8) и (9) принципиально эквивалентны, однако, входящее в (9) локальное производство энтропии (10) содержит качественно новую информацию.

ПОЛНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЭНТРОПИИ БТВ И МТВ

Стационарное распространение автоволн (с некоторой постоянной скоростью и неизменной пространственной структурой) является асимптотической характеристикой динамического процесса, которая имеет смысл лишь для слоя катализатора бесконечной длины при достаточно больших временах $t \longrightarrow \infty$. Эксперимент, к сожалению, ограничен как в пространстве, так и во времени. Однако специфические подходы и асимптотические понятия, введенные в [3, 4] в теории горения, позволяют изучать процесс стационарного распространения автоволн, не рассматривая переходные процессы выхода на волну. Если решение в виде бегущей волны существует, то оно удовлетворяет в системе координат, движущейся со скоростью волны ($\xi = l - V_f t$, $t = t'$), следующей стационарной задаче [7, 8, 10–12]:

$$d\Theta/dr = (1-\omega)\Theta - (1-\alpha\omega)Qz, \qquad (11)$$

$$dz/dr = K(\Theta)[z_e(\Theta) - z]/(1-\alpha\omega), \qquad (12)$$

$$\begin{aligned} r \longrightarrow -\infty\colon \Theta \longrightarrow 0, \quad z \longrightarrow 0, \\ r \longrightarrow +\infty\colon \Theta \longrightarrow \Theta_\infty, \quad z \longrightarrow z_e(\Theta_\infty), \end{aligned} \qquad (13)$$

где $r = \xi\rho_g u C_p/\lambda$; $z = (c_{A,0} - c_A)/c_0$; $\Theta = (T - T_0)/\beta T_0$; $z_{A,0} = c_{A,0}/c_0$; $\alpha = \varepsilon_g/\gamma$; $\gamma = \varepsilon_g + \varepsilon_c\rho_c C_c/(\rho_g C_p)$; $\beta = RT_0/E$; $Q = qc_0/(\rho_g C_p \beta T_0)$; $\eta = (E + q)/E$; $K_e(\Theta) = k_e \exp[(\eta - 1)/\beta]\exp[-(\eta - 1)\Theta/(1 + \beta\Theta)]$; $K(\Theta) = (\lambda/\rho_g C_p u^2)k\exp(-1/\beta)\exp[\Theta/(1 + \beta\Theta)][1 + K_e(\Theta)]/K_e(\Theta)$; $z_e(\Theta) = z_{A,0} - 1/[1 + K_e(\Theta)]$ – равновесная степень превращения, соответствующая безразмерной температуре $\Theta > -1/\beta$; $\omega = \gamma V_f/u$ – безразмерная скорость движения фронта.

Уравнение (11) отражает тепловой баланс в стационарной волне. Оно получено после подстановки (2) в (1), определения первого интеграла системы и понижения порядка уравнения [10–12]. Следует отметить, что система уравнений (11), (12) не имеет периодических решений, так как выполнен критерий Бендиксона [13].

Как было показано в [7, 8, 10–12], автоволновое решение задачи (11)–(13) соответствует на фазовой плоскости (Θ, z) сепаратрисе, соединяющей две особые (стационарные) точки, которые определяются пересечением нуль-изоклин системы уравнений (11), (12) (условиями при $r \longrightarrow \pm\infty$). Сепаратрисные траектории в зависимости от выбранных граничных условий будут являться образами БТВ или МТВ.

Распространение БТВ. В БТВ осуществляется переход реакционной смеси из термодинамически равновесного состояния при входных условиях в термодинамически равновесное состояние, определяемое постоянной по длине (однородной) начальной температурой $\Theta_\infty = (T_n - T_0)/\beta T_0$

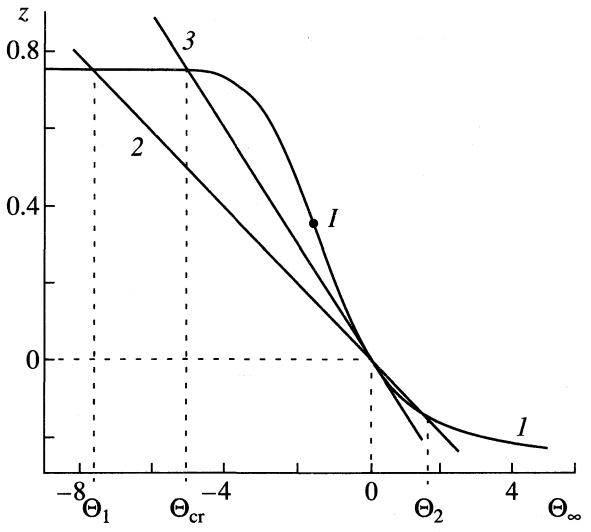


Рис. 1. Изоклины системы (11), (12): *1* – кривая термодинамического равновесия; *2* – изоклина теплового баланса; *3* – касательная к *1* в точке (0, 0); *I* – точка перегиба кривой *1* [11, 12].

[11, 12]. Нуль-изоклиной (11) является прямая $z = [(1 - \omega)\Theta]/[(1 - \alpha\omega)Q]$, которая отражает тепловой баланс в системе. Нуль-изоклиной (12) является кривая термодинамического равновесия реакции $z = z_e(\Theta)$, которая имеет точку перегиба *I* (рис. 1). Из расположения нуль-изоклин на фазовой плоскости следует, что особые точки могут быть двух типов: седло или устойчивый узел. Чтобы при $r \longrightarrow +\infty$ траектория приходила в стационарную точку, параметры ω и Θ_∞ должны быть связаны соотношением

$$\omega = \frac{\Theta_\infty - Qz_e(\Theta_\infty)}{\Theta_\infty - \alpha Qz_e(\Theta_\infty)}. \qquad (14)$$

Тогда (14) однозначно определяет $1 < \omega < 1/\alpha$. Следовательно, задача (11)–(13) может иметь однопараметрическое семейство автомодельных решений первого рода, удовлетворяющих граничным условиям. Причем БТВ распространяется только в направлении фильтрации газа и может быть как волной прогрева, так и охлаждения. Скорость движения фронта ω зависит только от "внешних" законов сохранения массы и энергии, а форма фронта "приспосабливается" к этим законам.

Если точка (0, 0) совпадает с *I*, то при произвольной Θ_∞ она является седловой, и изоклины пересекаются трижды или дважды (необходимые и достаточные условия [10–12]). В первом случае устойчивые узлы расположены один справа, а другой слева от *I*. Во втором случае устойчивый узел располагается справа от начала координат. Соответственно существуют две (или одна) сепаратрисы, которые являются образами БТВ на фазовой плоскости (Θ, z), причем если их две, то они

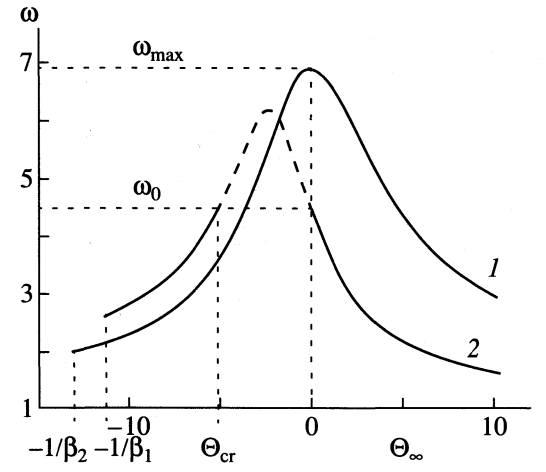


Рис. 2. Зависимости безразмерной скорости распространения БТВ от начальной температуры: входные условия соответствуют точке перегиба *I*, 469.7°C (*1*), 593.7°C (*2*) [11, 12].

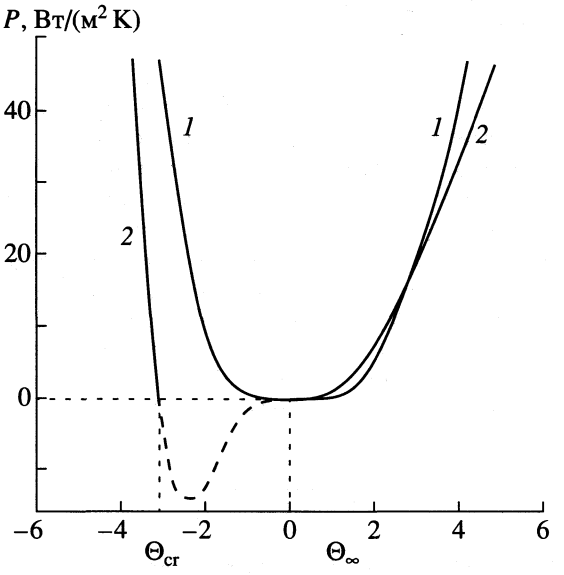


Рис. 3. Зависимости полного производства энтропии в БТВ от начальной температуры; кривые *1* и *2* соответствуют условиям, приведенным на рис. 2.

соответствуют одному значению параметра ω. Если точка (0, 0) не является точкой перегиба *I*, то она может быть как седловой, так и узловой в зависимости от значения Θ_∞.

В безразмерных переменных в системе координат, движущейся со скоростью фронта, локальное производство энтропии (10) с учетом (11) принимает вид [7, 8]

$$\sigma = \frac{(\rho_g u C_p)^2}{\lambda}\left[K(\Theta)(z_e\Theta - z)\frac{R_m}{C_p}\ln\frac{K_e(\Theta)(z_{A,0}-z)}{1-z_{A,0}+z} + \left(\beta\frac{(1-\omega)\Theta-(1-\alpha\omega)Qz}{(1+\beta\Theta)}\right)^2\right], \quad (15)$$

а (9) приводится к следующему виду [8]

$$\frac{\rho_g u C_p}{\lambda}\frac{d}{dr}\left((1-\alpha\omega)\rho_g u s_g - \frac{\omega}{\gamma}u\varepsilon_c\rho_c s_c - \frac{\rho_g u C_p\beta}{1+\beta\Theta}\frac{d\Theta}{dr}\right) = \sigma. \quad (16)$$

Из (15) следует, что σ является положительно определенной функцией от Θ и *z*, которая в силу граничных условий (13) при $r \longrightarrow \pm\infty$ стремится к нулю.

Полное производство энтропии в системе есть интеграл $P = \int_V \sigma dV$. Для одномерной задачи *P* – интеграл по пространственной переменной:

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty}\sigma dl = \frac{\lambda}{\rho_g u C_p}\int_{-\infty}^{+\infty}\sigma dr. \quad (17)$$

Подставив (15) в (17), получим

$$P = \rho_g u C_p\int_{-\infty}^{+\infty}\left[K(\Theta)(z_e(\Theta)-z)\frac{R_m}{C_p}\ln\frac{K_e(\Theta)(z_{A,0}-z)}{1-z_{A,0}+z} + \left(\beta\frac{(1-\omega)\Theta-(1-\alpha\omega)Qz}{(1+\beta\Theta)}\right)^2\right]dr. \quad (18)$$

Подставляя (16) в (17), находим

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty}\sigma\frac{\lambda}{\rho_g u C_p}dr = (1-\alpha\omega)\rho_g u s_g\Big|_{-\infty}^{+\infty} - \frac{\omega}{\gamma}u\varepsilon_c\rho_c s_c\Big|_{-\infty}^{+\infty} - \frac{\rho_g u C_p\beta}{1+\beta\Theta}\frac{d\Theta}{dr}\Big|_{-\infty}^{+\infty}. \quad (19)$$

Из граничных условий (13) следует, что поток энтропии, обусловленный теплопроводностью (последний член в правой части уравнения (19)), при $r \longrightarrow \pm\infty$ обращается в нуль. Так как удельная энтропия является функцией только параметров состояния $s(T, p, z_{A,0}, z)$, то из (19) получаем

$$P = (1-\alpha\omega)\rho_g u\Delta s_g - \frac{\omega}{\gamma}u\varepsilon_c\rho_c\Delta s_c, \quad (20)$$

где $\Delta s_c = C_c\ln(1+\beta\Theta_\infty)$ – приращение удельной энтропии катализатора; $\Delta s_g = \Delta S_T^0\Delta z c_0/\rho_g - R_m[(1-z_{A,0})\ln(1-z_{A,0}) + z_{A,0}\ln z_{A,0} - z_\infty\ln z_\infty - (1-z_\infty)\ln(1-z_\infty) + C_p\ln(1+\beta\Theta_\infty)]$ – приращение удельной энтропии реакционной смеси; $z_\infty = z_e(\Theta_\infty)$; $\Delta z = z_\infty - z_{A,0}$.

Поскольку автоволновые решения задачи (11)–(13) являются гладкими ограниченными функциями и при $r \longrightarrow \pm\infty$ $\sigma \longrightarrow 0$, полное производство энтропии в системе *P* является положительно определенной ограниченной функцией. Значение *P* может быть определено по (18) интегрированием вдоль численно рассчитанной сепа-

ратрисной траектории или по аналитической формуле (20).

На рис. 2 приведена зависимость ω от Θ_∞, рассчитанная в [11, 12] по (14) для двух значений входной температуры T_0, а на рис. 3 – зависимость полного производства энтропии в БТВ $P(\Theta_\infty)$, рассчитанная по (20) с учетом (14). Значения $(-1/\beta_1)$ и $(-1/\beta_2)$ соответствуют нулевой абсолютной температуре для кривых *1* и *2* (рис. 3). При $\Theta_\infty \longrightarrow 0$ и $\Theta_\infty \longrightarrow \Theta_{cr}$ величина ω стремится к максимальному значению ω_0. Если точка (0, 0) является точкой перегиба *I*, то ω достигает наибольшего из возможных значений ω_{max}. В противном случае возникает интервал "запрещенных" температур $0 \le \Theta_\infty \le \Theta_{cr}$ ($213.1 \le \Theta_\infty \le 593.7$°C для кривой *2*), внутри которого задача (11)–(13) неразрешима, но расчет $\omega(\Theta_\infty)$ и $P(\Theta_\infty)$ по (20) тем не менее, возможен. В этом случае кроме точки (0, 0) существуют еще две особые точки. Ближайшая точка к точке (0, 0) будет седловой, и ω, рассчитанная по (14), будет соответствовать БТВ, в которой осуществлялся бы переход от этой точки термодинамического равновесия к условиям, соответствующим началу координат. Инвариантность при расчете ω вытекает из инвариантности законов сохранения массы и энергии. Расчет $P(\Theta_\infty)$ по (20) для интервала "запрещенных" температур Θ_∞ дает отрицательное производство энтропии, что не имеет физического смысла, не может быть рассчитано по (18) и тем самым обосновывает методами неравновесной термодинамики существование этого интервала.

При приближении Θ_∞ к 0 или Θ_{cr} профили температуры и концентрации в БТВ становятся все более пологими, ширина фронта неограниченно возрастает (БТВ вырождается), а полное производство энтропии в системе уменьшается, что обусловлено протеканием автоволнового процесса в непосредственной близости, как от кривой термодинамического равновесия, так и от изоклины теплового баланса.

Таким образом, существование БТВ (бегущих волн первого рода) строго вытекает из анализа рассматриваемой модели без введения каких-либо дополнительных предположений и представляет собой пример возникновения пространственно-временной диссипативной структуры не только вдали, но и вблизи термодинамически равновесного состояния.

Распространение МТВ. В задаче (11)–(13) о распространении МТВ (бегущих волн второго рода) два неизвестных параметра, ω и Θ_∞, причем в отличие от БТВ значение Θ_∞ априори неизвестно [8, 16]. Реакционная смесь при низкой входной температуре (при $r \longrightarrow -\infty$) находится в метастабильном состоянии, точка (0, 0) расположена ниже кривой термодинамического равновесия. Из расположения нуль-изоклин на фазовой плоскости следует, что особые точки могут быть двух типов: неустойчивый узел, расположенный при $T_0 = 0$ K, и седло. Чтобы при $r \longrightarrow +\infty$ траектория приходила в седловую стационарную точку, параметры ω и Θ_∞ должны быть также связаны соотношением (14), причем $\omega < 1$. Следовательно, задача содержит только один параметр ω или Θ_∞, т.е. может иметь однопараметрическое семейство автоволновых решений, удовлетворяющих граничным условиям. Решение задачи (11)–(13) определяется таким значением ω, для которого сепаратриса, входящая в особую точку $(\Theta_\infty, z_e(\Theta_\infty))$, проходит через начало координат, если говорить более строго, вблизи начала координат, причем только та сепаратриса, которая удовлетворяет процедуре "обрезки" скорости реакции при низких температурах [16].

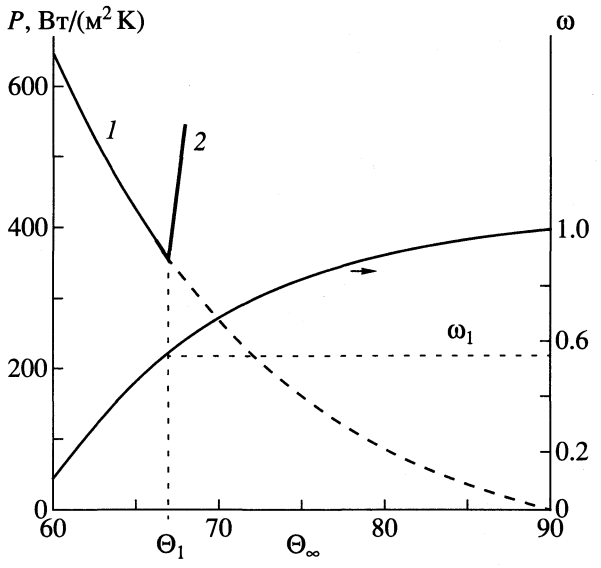


Рис. 4. Зависимости полного производства энтропии в МТВ и безразмерной скорости движения фронта от температуры на плюс бесконечности при скорости фильтрации газа $u = 1$ м/с и $T_0 = 300$ K: *1* – расчет по (20); *2* – по (18) [8]; $\Theta_1 = 66.84$; $\omega_1 = 0.538$.

В [7, 8] было рассчитано полное производство энтропии в системе (11), (12) по (18) на полутраекториях [13, 17] (на частях траекторий на интервале $r_0 \le r < +\infty$ $(0 \le \Theta < \Theta_\infty)$). Результаты одного из этих расчетов представлены на рис. 4. Как показано в [8], при низких температурах Θ_∞ полутраектории проходят вблизи начала координат и граничное условие при $r \longrightarrow -\infty$ удовлетворяется приближенно, с некоторой точностью. Дальнейшее повышение температуры приводит к тому, что полутраектории не проходят вблизи начала координат.

Расчет полного производства энтропии $P(\Theta_\infty)$ по формуле (20) может быть произведен в широком диапазоне температур Θ_∞, однако он имеет смысл лишь для полутраекторий, проходящих

вблизи начала координат, т.е. в некотором, вообще говоря, заранее неизвестном диапазоне температур. Формула (20) описывает лишь левую ветвь зависимости *2*, представленной на рис. 4. Как видно из рис. 4, эта зависимость является нелинейной, функция $P(\Theta_\infty)$ плавно убывает с ростом температуры. На рис. 4 также представлены расчеты $\omega(\Theta_\infty)$ по (14), из которых следует, что физически содержательное решение задачи имеет максимальную скорость движения фронта среди всех математически равноправных автоволновых решений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Явление распространения БТВ и МТВ описывается нестационарной математической моделью, но переход к автомодельным переменным позволяет свести задачу к стационарной. В приближении квазигомогенной модели неподвижного слоя катализатора при протекании одной обратимой реакции (системы двух нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений) рассмотрены термодинамические свойства и построена неравновесная энтропия распределенной открытой нелинейной системы. Проведен качественный и численный анализ локального и полного производства энтропии в БТВ и МТВ и показано, что полное производство энтропии является функционалом автоволнового решения математической модели. Исследованы закономерности полного производства энтропии в БТВ, которые могут возникать не только вдали, но и непосредственно вблизи термодинамически равновесного состояния.

Ранее в литературе факт возникновения какой-либо диссипативной структуры вблизи равновесного состояния не отмечался. Показано, что из ограниченного спектра автоволновых решений задачи о распространении МТВ минимум функционала соответствует единственному физически содержательному решению с максимальной скоростью волны. Этот вывод противоположен выводам теории Колмогорова–Петровского–Пискунова [1, 5] в которой показано, что устойчивым является автоволновое решение с минимальной скоростью волны. Отметим, что локальная форма вариационного принципа (σ = = min) в МТВ и БТВ не выполняется. Следовательно, автоволновые процессы сопровождаются точной компенсацией термодинамических потоков внутри системы на ограниченном интервале, т.е. являются структурно устойчивыми. Как известно, полное производство энтропии (приращение энтропии) можно взять в качестве функции Ляпунова, обладающей потенциальными свойствами [18, 19]. Отметим, однако, что переходные процессы выхода на волну не рассматриваются и можно говорить только об устойчивости автоволн к возмущениям скорости фронта. Аррениусовский (нелинейный) закон скорости химической реакции не накладывает ограничений на принцип минимума полного производства энтропии в широком диапазоне температур. Существенно подчеркнуть, что экстремальные принципы неравновесной термодинамики принципиально эквивалентны [18], вместе с тем форма представления вариационного принципа оказывается чрезвычайно существенной при решении конкретных задач.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32465).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Колмогоров А.Н., Петровский И.Г., Пискунов Н.С.* // Бюл. МГУ. 1937. Т. 1. Сер. А. Вып. 6. С. 1.
2. *Fisher R.A.* // Ann. Eugenics. 1937. V. 7. P. 335.
3. *Зельдович Я.Б., Франк–Каменецкий Д.А.* // Докл. АН СССР. 1938. Т. 19. № 9. С. 693.
4. *Зельдович Я.Б., Франк–Каменецкий Д.А.* // Журн. физ. химии. 1938. Т. 12. № 1. С. 100.
5. *Васильев В.А., Романовский Ю.М., Яхно В.Г.* Автоволновые процессы / Под ред. Чернавского Д.С. М.: Наука, 1987.
6. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973.
7. *Герасев А.П.* // Докл. РАН. 1998. Т. 359. № 4. С. 495.
8. *Герасев А.П.* // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36. № 3. С. 51.
9. *Герасев А.П.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 7. С. 1174.
10. *Киселев О.В., Матрос Ю.Ш.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 3. С. 667.
11. *Герасев А.П., Чумакова Н.А., Матрос Ю.Ш., Киселев О.В.* // Теор. основы хим. технологии. 1993. Т. 27. № 2. С. 165.
12. *Gerasev A.P., Chumakova N.A., Matros Yu.Sh.* // Chem. Eng. Sci. 1997. V. 52. № 5. P. 693.
13. *Андронов А.А., Леонтович Е.А., Гордон И.И., Майер А.Г.* Качественная теория динамических систем второго порядка. М.: Наука, 1966. 568 с.
14. *Де Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
15. *Дьярмати И.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974. С. 304.
16. *Герасев А.П., Чумакова Н.А.* // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33. № 5. С. 52.
17. *Баутин Н.Н., Леонтович Е.А.* Методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1976.
18. *Выродов И.П.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 4. С. 865.
19. *Выродов И.П.* // Там же. 1998. Т. 72. № 2. С. 225.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 227–232

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 543.226:541.11 + 541.17

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ $CaCO_3 \cdot 0.17H_2O$

© 2002 г. А. А. Кабанов

Красноярский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 15.01.2001 г.
После доработки 14.05.2001 г.

С использованием комплекса физико-химических методов установлено, что кальцит частично сохраняет оксогидридные группировки даже после термообработки на воздухе при 825°С в течение 6 ч. Волюмометрическим методом при этой температуре показано, что при 60%-ном разложении исходного препарата наступает "ложное" равновесие, после которого разложение переходит в диффузионную область. Обсуждены природа термической устойчивости, кинетика и механизм разложения кальцита.

В работе [1] нами показано, что реактив $CaCO_3$ марки "ч.д.а." в модификации кальцита после 6 ч сушки на воздухе при 200°С отвечает составу $CaCO_3 \cdot 0.17H_2O$. Установлено также, что вода в структуре кальцита ответственна за его термическую устойчивость и магнитные свойства. Для более полного представления состояния и роли оксогидридных группировок в термической устойчивости кальцита были проведены дополнительные исследования его физических свойств и термического разложения. Обсуждение этих результатов – цель настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали высокодисперсный ($\varnothing < 0.08$ мм) реактив $CaCO_3$ марки "ч.д.а.". Методика его подготовки и методика измерения магнитной восприимчивости приведена в [1], а методика измерения электропроводности – в [2]. В измерениях электропроводности и магнитной восприимчивости скорость нагрева порошкообразных образцов составляла 2.0 ± 0.1 К/мин. ИК-спектры снимали на воздухе методом вазелиновой пасты на спектрофотометре UR-20. Кинетику термического разложения изучали (навески 1.000 г) с использованием волюмометрического метода [3], кварцевого реакционного сосуда и газовой бюретки, которую наполняли вакуумным маслом, не растворяющим CO_2 и не взаимодействующим с ним. Спектры отражения снимали на порошкообразных образцах с использованием спектрофотометра UNICAM модели SP-800.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно [4], что кальцит бывает в виде кристаллогидрата $CaCO_3 \cdot H_2O$. Поэтому мы обезвоживали образцы при 200°С (термообработки были еще при 500 и 825°С). Естественно, что при этом возможно частичное разложение кальцита. По масс-спектрометрическим данным [1], при 10^{-6} Торр и 200°С дегидратация происходит, а разложение кальцита – нет. По гравиметрическим данным [1] в неизотермических условиях на воздухе до 400°С нет изменения массы кальцита, при 500°С – оно незначительно, а при 825°С – составляет ~34%. Стабилизация же массы достигается при 893°С и соответствует 86% разложения образцов $CaCO_3 \cdot 0.17H_2O$ (будем называть кальцит).

Изотермические волюмометрические исследования на воздухе, но в условиях постоянно увеличивающегося давления CO_2 в реакционном сосуде, показали, что за 6 ч термообработки при 500 ± 1°С исходный препарат разлагается на $16 \pm$ ± 1%. За это же время при 825 ± 1°С он разлагается на 95 ± 1%.

Важную информацию дают ИК-спектры трех видов образцов (рис. 1). Используя известные данные ИК-спектроскопии для карбонатов и CO_2 [5, 6], можно сделать ряд выводов. Так, полоса *A* отражает собственные валентные колебания иона CO_3^{2-} в кальците, а полосы *G* и *H* – соответственно его деформационные колебания. Термообработки при 500 и 825°С лишь частично разлагают $CaCO_3 \cdot 0.17H_2O$. После 825°С (кривая A_8) в полосе *A* появляется новый минимум на частоте 1510 $см^{-1}$, а полоса *H* исчезает. Это указывает на деформацию иона CO_3^{2-} в остатке препарата после разложения при 825°С.

Природа полосы *C* (2392 $см^{-1}$) также представляется [5, 6] очевидной: это полоса адсорбированного на CaO CO_2 в результате разложения кальцита. Известно [5], что ИК-полоса поглощения атмосферного CO_2 соответствует частоте 2349 $см^{-1}$. Понятно, что в адсорбированном состоянии CO_2 на его ИК-спектре будет некоторый сдвиг поло-

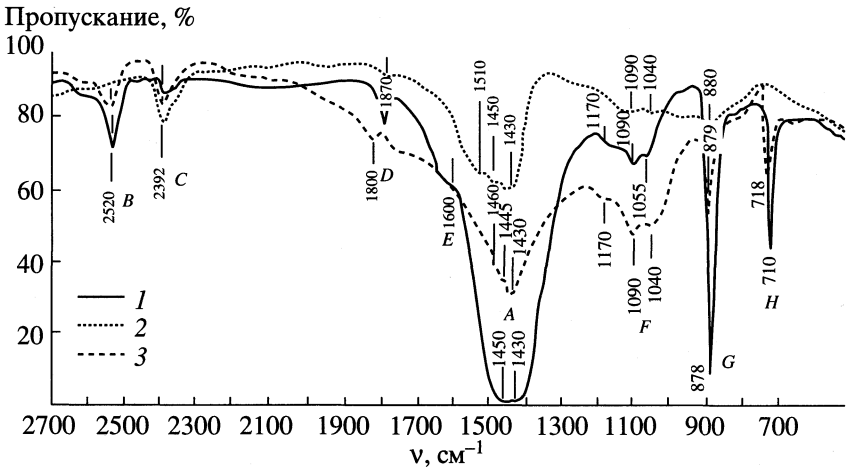


Рис. 1. ИК-спектры после термообработок кальцита в течение 6 ч при 200 (*1*), 500 (*2*) и 825°C (*3*).

сы по частоте из-за деформации и связывания CO_2. Этот вывод подтверждается увеличением интенсивности полосы *C*, пропорциональной концентрации адсорбированного CO_2, с увеличением температуры термообработки кальцита.

Полосы *B*, *E* и *F* характерны [5, 6] для валентных колебаний кислых карбонатов и позволяют сделать вывод о соответствии наших исходных образцов составу $Ca(OH)_{0.17} \cdot H_{0.17}CO_3$. Полосы *B*, *E* и *F* в равной степени отражают наличие ионов H^+ и OH^-, то есть соответствуют колебаниям группы OH в целом.

Наличие полос ИК-спектра (рис. 1, спектр *3*) при $\nu = 1040$ и 1090 $см^{-1}$ свидетельствует о сохранении части кислых анионов в кальците после термообработки при 825°C, правда, в небольшой концентрации. Судя по росту интенсивности полосы *F* ($\nu = 1090$ $см^{-1}$) после термообработки при 500°C, можно сделать вывод об увеличении концентрации ионов HCO_3^-. Это может быть обусловлено процессом:

$$CaOH^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaO + HCO_3^-. \qquad (1)$$

И, наконец, о природе полосы *D* (ν = 1780–1800 $см^{-1}$). Она давно известна [5, 6], но ее отнесения не было. Наши данные позволяют предположить, что эта полоса отражает колебательный процесс:

$$[HCO_3^- - CO_3^{2-}] \rightleftharpoons [CO_3^{2-} - HCO_3^-], \qquad (2)$$

суть которого состоит в протонном обмене между "кислыми" и "нормальными" анионами. С точки зрения термодинамики, это – стремление системы (кристалла) к перемешиванию состояний составляющих частиц. С точки зрения химической кинетики, это – дополнительная химическая связь за счет обмена протонами. В этом, видимо, и проявляется стабилизирующая роль воды в $CaCO_3 \cdot 0.17H_2O$, обнаруженная нами в [1].

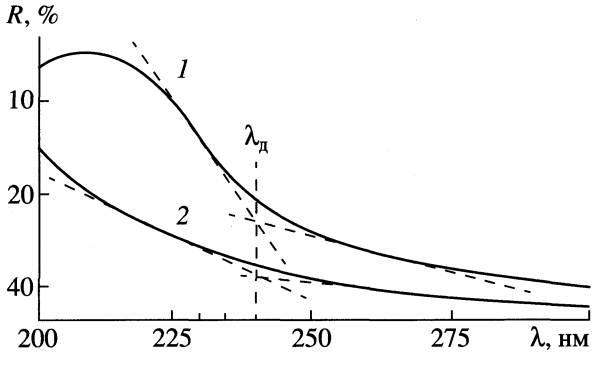


Рис. 2. Спектр диффузного отражения $CaCO_3 \cdot 0.17H_2O$; (*1* – исходный препарат, *2* – 6 ч термообработки при 500°C; *R* – коэффициент отражения, $\lambda_д$ – длинноволновая граница собственного поглощения препарата); $\lambda_д = 240 \pm 2$ нм ($\Delta E_0 = 5.17 \pm 0.06$ эВ).

Из спектра отражения (рис. 2) следует, что широкая запрещенная зона в кальците исключает вклад электронных процессов в его термическое разложение. Термообработка кальцита при 500°C существенно увеличивает коэффициент отражения в области собственной полосы, не сдвигая длинноволновую границу $\lambda_д$. Согласно рис. 2, полоса *C* указывает на увеличение концентрации CaO на поверхности частиц кальцита. Из рис. 2 следует вывод, что локальные участки обработанного при 500°C кальцита полностью не покрывают его поверхность. Увеличение же коэффициента отражения (кривая *2*) в области собственного поглощения кальцита объясняется снижением доли поверхности, свободной от CaO.

Данные электропроводности (рис. 3) указывают на снижение концентрации основных носите-

лей заряда в кальците после его термообработки при 500°C. При этом энергия активации электропроводности (E_a) не изменяется. Величина E_a далека от значения ширины запрещенной зоны в кальците (рис. 2), что подтверждает уже сделанное предположение о невозможности заметного вклада в электропроводность кальцита ни электронной, ни дырочной проводимости. По данным [7], в интервале 300–1200°C знак термо-ЭДС указывает на то, что основные носители заряда в кальците несут отрицательный заряд. Он связывается с разупорядочением в анионной подрешетке кальцита. Что это за разупорядочение – не указано. По-нашему мнению, вследствие значительного радиуса ионов CO_3^{2-} их заметный вклад в электропроводность исключен. А данные ИК-спектроскопии (рис. 1) и состав карбоната свидетельствуют о том, что наиболее вероятно перемещение протонов по анионной подрешетке в форме протонных вакансий. Это обусловливает отрицательный знак термо-ЭДС и объясняет существенную электропроводность исследуемой ионной соли при умеренной энергии активации электропроводности. Для подобного случая [8] можно записать

$$\sigma = \bar{e} n_i \mu_3 \qquad (3)$$

или

$$\sigma = \bar{e} A_0 \exp(-E_i/kT) \exp(-E_\mu/kT), \qquad (4)$$

где σ – удельная объемная электропроводность, $Ом^{-1}$ $см^{-1}$; $\bar{e}$ – заряд электрона; A_0 – постоянная, зависящая от состава вещества; k – постоянная Больцмана; E_i – энергия образования протонной вакансии, эВ; E_μ – энергия подвижности протонной вакансии, эВ. Тогда на рис. 3

$$E_a = E_i + E_\mu. \qquad (5)$$

Сопоставим значения E_a, полученные нами (рис. 3) с величинами для протонных проводников. Так, для разных температурных интервалов $E_a = 0.5–1.6$ эВ в случае монокристаллов NH_4HSO_4 [9] и $E_a = 2.2$ эВ для вакансионного протонного проводника $Ca(OH)_2$ [10]. Таким образом, наши значения $E_a = 1.38$ эВ для кальцита (рис. 3) лежат в реальном интервале значений E_a для протонных проводников.

Результаты магнитных измерений (рис. 4) согласуются с выводами, сделанными на основании данных ИК-спектроскопии (рис. 1) и классических магнитных исследований. Так, согласно [11] значения удельной магнитной восприимчивости $CaCO_3$, CO_2 и CaO равны соответственно –0.38, –0.21 и –0.15 $см^3/г$. В работе [1] мы уже обсудили кривые *1* и *2* рис. 4, кривая *3* благодаря преобладанию продуктов разложения обусловлена вкладом CaO, адсорбированного CO_2 и остатка $CaCO_3$. Переход кривой *3* при ~640°C в парамагнитную

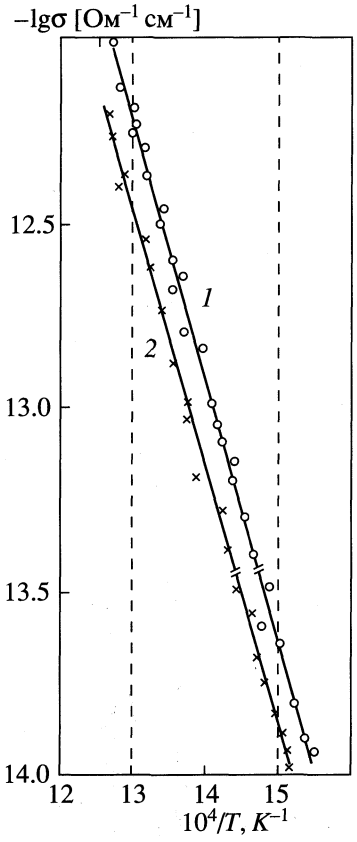


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности порошкообразных образцов $CaCO_3 \cdot 0.17H_2O$ толщиной 3 мм после 6 ч термообработки при 200 (*1*) и 500°C (*2*); $E_a = 1.38 \pm 0.02$ эВ.

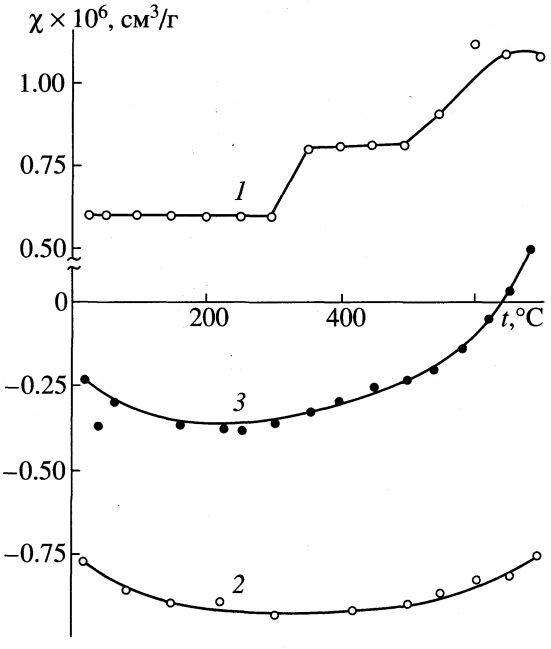


Рис. 4. Зависимости удельной магнитной восприимчивости порошкообразных образцов кальцита с $m = 0.20$ г; *1–3* – см. рис. 1.

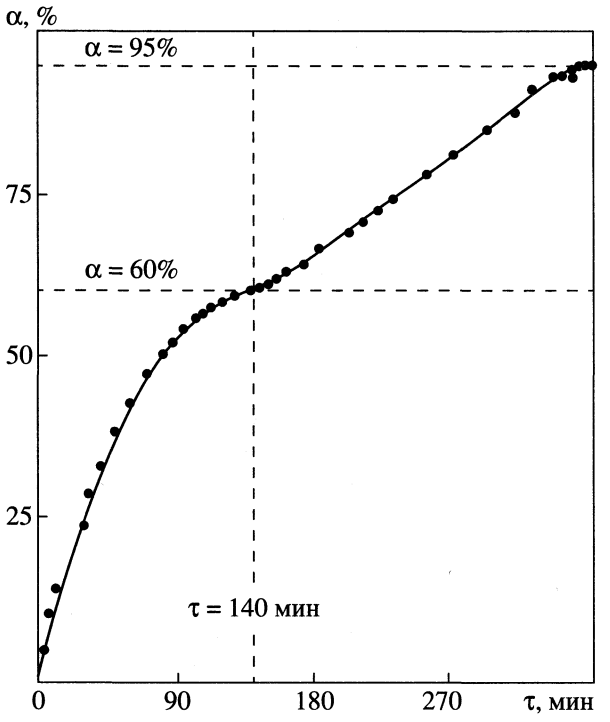


Рис. 5. Кинетика термического разложения $CaCO_3 \cdot 0.17H_2O$ при 825 ± 1°C.

область значений χ подтверждает наши выводы, полученные по данным рис. 1, о сохранении части оксогидридных группировок в кальците и после термообработки при 825°C. После этой обработки препарат следует представлять смесью:

$$CaO + CO_2(адс.) + CaCO_3 \cdot nH_2O, \qquad (6)$$

где CO_2 (адс.) – газ, адсорбированный на CaO; $n <$ < 0.17 мол. доли.

Интересную информацию дают изотермические исследования разложения кальцита. Из рис. 5 следует, что в ходе его разложения при 825°C устанавливаются два равновесия: "ложное" при α = = 60 ± 1% и истинное при α = 95 ± 1%. Следует отметить, что еще в 20-е годы (как указано в [4]) было установлено сосуществование "ложного равновесия" при термической диссоциации карбонатных систем при низких температурах.

Кинетические парамметры разложения $CaCO_3 \cdot 0.17\ H_2O$

$t \pm 1$, °C	$V_к$ (CO_2), мл	$\tau_к$, мин	$\alpha_к$, %	k, $мин^{-1}$	$v_{max} \pm 0.10$, мл/мин
900	18.8	36	84	0.022	1.70
870	18.6	63	83	0.013	1.40
840	18.3	85	82	0.009	0.80
825	13.5	140	60	0.005	0.51

Обозначения: $V_к$ (CO_2) – конечный объем CO_2 для "ложного" равновесия, $\tau_к$ – время его установления, $\alpha_к$ – степень разложения, k – константа скорости реакции, v_{max} – максимальная скорость реакции.

После ложного равновесия (рис. 5) кальцит разлагается с постоянной скоростью. Это позволяет [12, 13] заключить, что происходит переход из кинетической в диффузионную область. В этом случае скорость диффузии летучего продукта разложения (CO_2) меньше скорости разложения кальцита и поэтому является лимитирующей стадией его разложения, а само разложение следует первому порядку.

Согласно данным рис. 1, в период ложного равновесия частички кальцита полностью покрываются слоем из CaO. При достижении под этим слоем критической величины концентрации CO_2 начинается диффундирование молекул через слой CaO. Следует учитывать и возможность промежуточного связывания CO_2 с CaO без образования $CaCO_3$. Устанавливается стационарный диффузионный поток, соответствующий разложению препарата с постоянной скоростью. В этом случае становится понятным смысл и второго равновесия. Оно вызвано формированием толстого слоя CaO, малой концентрацией CO_2 и возросшим давлением CO_2 в реакционном сосуде от разложения кальцита.

По данным [14], энергия активации разложения высокодисперсного кальцита составляет E_a = = 174 ± 12 кДж/моль. Для проверки согласованности этой величины с нашими данными было проведено определение E_a для кальцита до установления "ложного равновесия" с использованием нашей установки. Кинетические параметры разложения кальцита приведены в таблице.

Для определения константы скорости использовалось уравнение сокращающейся сферы [12], предложенное С.З. Рогинским в 1928 г.:

$$k\tau = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}, \qquad (7)$$

или в дифференциальной форме:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(1 - \alpha)^{2/3}. \qquad (8)$$

Энергия активации разложения определялась в аррениусовских координатах с использованием расчетных значений для k и экспериментальных данных для v_{max}. Получено среднее значение E_a = = 193 ± 14 кДж/моль. Наши данные отличаются от приведенных в [14] на 10%, что находится в удовлетворительном согласии. Мы объясняем это отличие разной дисперсностью, различием масс навесок и предварительной термоподготовки образцов.

И, наконец, о роли воды в термической устойчивости и развитии разложения кальцита. Давно известно [14, 15], что пары H_2O увеличивают скорость термолиза карбонатов, включая кальцит с другой стороны, известно [15–17], что карбонаты

иттрия, лантана и стронция, даже после вакуумной высокотемпературной сушки, удерживают часть воды (доли процента) которая удаляется только одновременно с разложением препаратов. Такая вода выявлена нами в кальците $CaCO_3 \cdot 0.17H_2O$ [1]. Полученные результаты явно указывают на ее стабилизирующую роль для кальцита.

Таким образом, вроде бы, сложилось противоречие: вода может и ускорять, и замедлять разложение карбонатов. Отметим, что по дериватографическим данным [18] образцы CaO, полученные в водной среде, имеют бóльшую термическую устойчивость, чем полученные в результате разложения кальциевых солей карбоновых кислот. И здесь, видимо, причина в "остаточной H_2O". Данные настоящей работы снимают это противоречие: причина, видимо, связана с состоянием "остаточной H_2O" в карбонатах. Для нашего препарата это реальнее всего описывать формулой:

$$Ca(OH)_{0.17} \cdot H_{0.17}CO_3. \qquad (9)$$

Его разложение при 825°C (рис. 5) начинается и идет первые 20 мин до $\alpha = 19 \pm 1\%$ с максимальной скоростью, которая затем плавно уменьшается и следует уравнению (8). Представляется очевидным [14, 19], что за это время формируются зародыши CaO, которые начинают "удерживать" часть выделяющегося CO_2 за счет адсорбции. В пользу этого свидетельствуют и данные ИК-спектроскопии (рис. 1). Именно в таком "удерживании" CO_2 и состоит известное [14] ингибирующее действие твердого продукта разложения карбонатов. Факты начала разложения кальцита с максимальной скоростью известны [20] и для промышленных известняков, что, видимо, связано с наложением процесса их дегидратации.

Стабилизирующая роль оксогидридных группировок в структуре кальцита обусловлена, видимо, возникновением дополнительной химической связи за счет протонного обмена между анионной и катионной подрешетками, согласно процессам (1) и (2). С увеличением температуры вполне реально образование H_2O по реакции:

$$CaOH^+ + HCO_3^- \longrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-} + H_2O. \qquad (10)$$

Именно после реакции (10) роль оксогидридных группировок изменяется на противоположную (катализ разложения кальцита водой, находящейся в структуре). Если взять за начало отсчета разложения кальцита этот момент, то предлагаемым механизмом разложения можно пояснить все уже изложенные факты.

Действительно, механизм термической диссоциации $CaCO_3 \cdot 0.17H_2O$ по совокупности наших данных можно представить в виде

$$CaCO_3 + H_2O \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CaO + H_2CO_3, \qquad (11)$$

$$H_2CO_3 \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} H_2O + CO_2. \qquad (12)$$

Применяя условие стационарности [21], мы получим кинетическое уравнение до установления ложного равновесия (рис. 5) в виде

$$v_p = k_3[H_2CO_3] = \frac{k_1 k_3}{k_2}\frac{[CaCO_3] \cdot [H_2O]}{[CaO]}. \qquad (13)$$

Оно объясняет и известные факты [14] ускорения разложения кальцита в парах H_2O и его замедления твердым продуктом разложения (CaO). Более того, уравнение (13) соответствует первому порядку (по $CaCO_3$), что согласуется с давно установленным фактом [22].

Полезно отметить, что в работе [15] для вакуумного разложения $Y_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$ при 1000°C по кинетической кривой установлена промежуточная площадка, подобная обнаруженной нами (рис. 5). Здесь же показано, что полное удаление H_2O наблюдается только вместе с разложением препарата. Установлено также, что в парах H_2O (p = = 17 Торр) разложение карбоната иттрия идет быстрее, чем в вакууме ($p = 10^{-4}$ Торр). Все это качественно согласуется с нашими данными по кальциту. В работе [23] на кальците с размером частиц $\varnothing \sim 10^{-5}$ мм в неизотермических условиях показано, что препарат разлагается до 93%. В наших изотермических условиях (рис. 5) кальцит разлагается до 95 ± 1%, что находится в удовлетворительном согласии с данными [23].

Из уравнения (13) следует, что энергию активации разложения $CaCO_3 \cdot 0.17H_2O$ можно выразить в виде

$$E_a = E_1 - E_2 + E_3. \qquad (14)$$

Стадия 1 (реакция (11)) состоит из процессов образования протонов и их перемещения по анионной подрешетке. Это дает

$$E_1 = E_{аб} = 1.38 \text{ эВ} = 133 \text{ кДж/моль}. \qquad (15)$$

Стадия 2 с энергией E_2 включает в себя только энергию активации подвижности протонов. Предполагая, что $E_2 = E_1/2$ и учитывая, что E_a = = 193 кДж/моль (см. выше), можно получить по (14) E_3 = 133 кДж/моль. Это – энергия активации основной стадии разложения кальцита.

Таким образом, с помощью комплекса физико-химических методов с учетом состава и предлагаемого механизма разложения $CaCO_3 \cdot 0.17H_2O$ можно объяснить целый ряд давно известных фактов по термической диссоциации кальцита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кабанов А.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 746.
2. *Кабанов А.А.* // Там же. 2001. Т. 75. № 2. С. 350.
3. *Кабанов А.А.* // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 3. С. 669.

4. Термические константы веществ. Спр. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во. ВИНИТИ, 1979. Вып. 9. С. 122.
5. *Плюснина И.И.* Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во МГУ, 1977. С. 36.
6. *Болдырев А.И.* Инфракрасные спектры минералов. М.: Недра, 1976. С. 176.
7. *Mirwald P.W.* // Phys. and Chem. Miner. 1979. V.U. № 4. P. 291.
8. *Morlin Z.* // Acta Phys. Acad. Sci. Hungaricae. 1966. V. 21. P. 137.
9. *Reddy A., Sathyanarayan S., Saatry G.* // Phys. Stat. Solidi. 1982. V. A 73. № 1. P. 41.
10. *Freund F., Wemgeler H.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1980. B. 84. № 9. S. 866.
11. *Вонсовский С.В.* // Физ. энцикл. словарь. 1963. Т. 3. С. 51.
12. *Болдырев В.В.* Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск: Изд. ТГУ, 1958. С. 61.
13. *Захарьевский М.С.* Кинетика и катализ. Л.: Изд-во ЛГУ, 1963. С. 113.
14. *Янг Д.* Кинетика разложения твердых веществ. / Пер. в анг. М.: Мир, 1969. С. 82.
15. *Павлюченко М.М., Кохановский В.В., Продан Е.А.* // Гетерогенные химические реакции. Минск: Изд. АН БССР, 1970. С. 168.
16. *Самускевич В.В., Павлюченко М.М., Продан Е.А.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1970. № 5. С. 12.
17. *Земцова З.Н., Павлюченко М.М., Продан Е.А.* // Гетерогенные химические реакции. Минск: Изд. АН БССР, 1970. С. 153.
18. *Flora F.Z., Pfeifer G.* // Mehezvegyipari knt. inter. közl. 1972. V. 4. P. 189.
19. *Ляхов Н.З., Болдырев В.В., Юсупов В.П.* // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 5. С. 1224.
20. *Чистякова А.А., Садков Н.А.* // Цемент. 1977. № 8. С. 16.
21. *Розовский А.Я.* Гетерогенные химические реакции. М.: Наука, 1980. С. 13.
22. *Гарнер В.* // Химия твердого состояния. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 297.
23. *Barker R.* // J. Appl. Chem. and Biotechnol. 1974. V. 24. № 4–5. P. 221.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 233–236

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 542.921.4:541.124:547.242

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТРИИЗОПРОПИЛАРСИНА

© 2002 г. А. Е. Соколовский

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 01.02.2001 г.

В статических условиях в температурном интервале 265–297°C при исходной концентрации 8.9×10^{-3} моль $л^{-1}$ изучен термораспад триизопропиларсина. Установлено, что зависимость скорости термораспада от температуры описывается уравнением $\lg k = 13.1 \pm 0.5 - (187000 \pm 8000)/2.3RT$. Методом квазистационарных концентраций проведен анализ механизма термического разложения алкильных элементоорганических соединений.

Настоящая работа выполнена в плане проводимых нами систематических исследований термораспада алкильных элементоорганических соединений. Ранее в рамках одного метода было изучено термическое разложение триэтил-[1], диэтил-[2] и три-*н*-пропиларсина [3].

Цель данной работы – изучение термораспада триизопропиларсина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовался триизопропиларсин с чистотой 99.8 мол. %. Исследования проводились статическим методом с мембранным нуль-монометром. Отбор навесок, заполнение нуль-манометров, анализ углеводородных продуктов и содержания водорода проводили так же, как в [1–3]. Измерения проводили с использованием специально изготовленных воздушных термостатов (точность поддержания температуры – ±0.1 K). Кинетические кривые снимали до степеней разложения 70–90%. Особое внимание уделялось установлению окончания процесса, так как величина давления продуктов при полном разложении навески использовалась при расчете констант скоростей. Окончание процесса фиксировалось по отсутствию изменения давления в измерительной системе в течение суток.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предварительных опытах было установлено, что термическое разложение триизопропиларсина сопровождается увеличением давления на 100–120%. Исходя из этих данных, была выбрана исходная концентрация 8.9×10^{-3} моль $л^{-1}$. Исследования проводились в температурном интервале 265–297°C.

В результате термораспада на стенках мембранной камеры происходило образование осадка серого цвета, идентичного наблюдаемому ранее при термическом разложении три-*н*-пропиларсина [3] и состоящего из мелких кристаллов мышьяка и углеводородного полимера.

Кинетические кривые, соответствующие результатам измерений за 9 ч после начала опытов, представлены на рис. 1. Математическая обработка показала, что они наилучшим образом описываются уравнением первого порядка (рис. 2)

$$-\ln(1-\alpha) = k\tau, \qquad (1)$$

где степень разложения α вычислялась как отношение прироста давления Δp к моменту времени τ к общему приросту давления при полном разложении навески, k – константа скорости.

Константы скоростей термораспада триизопропиларсина, полученные обработкой экспериментальных данных по этому уравнению методом наименьших квадратов, представлены ниже

t, °C	265.0	276.4	288.6	296.9
$k \times 10^5$, $с^{-1}$	0.89	2.14	5.88	8.71

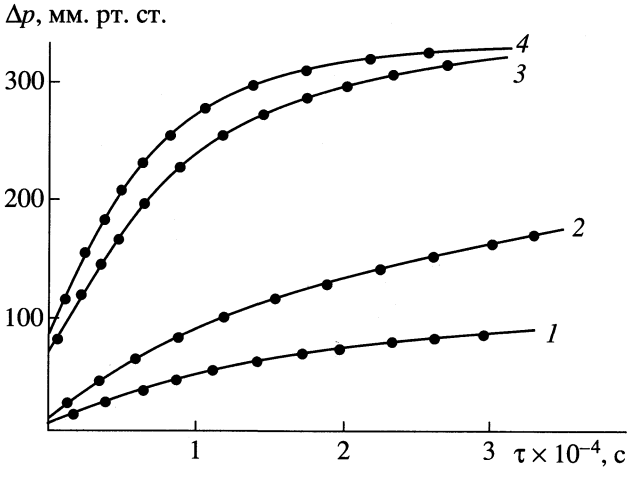


Рис. 1. Кинетические кривые термораспада As(*i*-Pr)$_3$ при различных температурах: *1* – 265.0, *2* – 276.4, *3* – 288.6, *4* – 296.9°C.

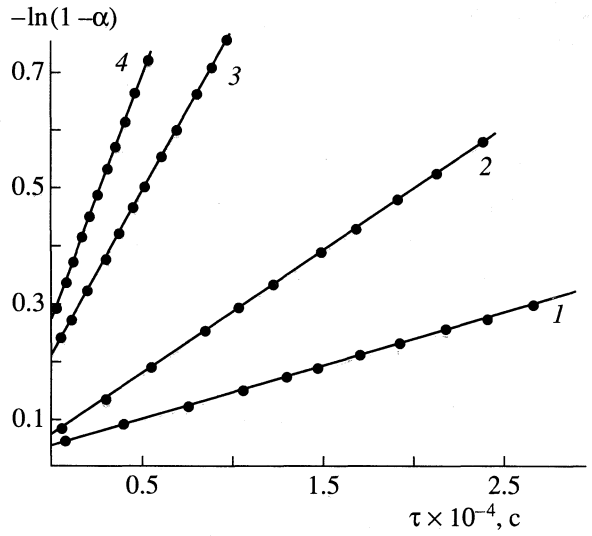


Рис. 2. Кинетические кривые термораспада As(*i*-Pr)$_3$. Обозначения см. рис. 1.

Зависимость констант скоростей от температуры описывается следующим уравнением

$$\lg k = 13.1 \pm 0.5 - (18\,700 \pm 8000)/2.3RT. \quad (2)$$

Состав газообразных продуктов термораспада, установленный на основании данных газожидкостной хроматографии, приведен в таблице.

Результаты анализа показывают, что преобладающим компонентом в продуктах термораспада является пропан. Выход основного продукта рекомбинации вторичных пропильных радикалов – 2,3-диметилбутана – существенно ниже. Отношение константы скорости реакций диспропорционирования и рекомбинации вторичных пропильных радикалов $\Delta = k_д/k_{рек}$ составляет 0.687 [4]. По данным таблицы отношение концентрации продуктов диспропорционирования (пропана и пропилена) к концентрации 2,3-диметилбутана существенно выше. Это указывает на большое значение реакций Н-перехода при термораспаде триизопропиларсина.

Реакции рекомбинации и диспропорционирования вторичных пропильных радикалов приводят к образованию 2,3-диметилбутана и части пропана и пропилена. Образующиеся с низким выходом метан, этан, бутан, а также следовые количества 2-метилпентана и *н*-гексана (последние при обработке хроматограмм не учитывались в связи с очень большой погрешностью определения) получаются в результате распада и изомеризации вторичных пропильных радикалов. Сравнительно низкий выход непредельных углеводородов объяснятся их радикальной полимеризацией, что было нами экспериментально установлено при изучении термораспада диэтилцинка [5].

Состав (мол. %) продуктов термораспада As(*i*-Pr)$_3$ при различных температурах

Продукт	265.0°C	276.4°C	288.6°C	296.9°C
CH_4	2.0	1.3	2.3	3.7
C_2H_6	2.2	0.8	3.7	2.8
C_3H_8	63.2	62.4	64.1	58.8
C_3H_6	24.2	26.8	20.1	21.6
C_4H_{10}	2.4	2.5	3.3	4.4
2,3-Диметилбутан	6.0	6.2	6.5	8.7

Сравнение состава продуктов термораспада триизопропиларсина и три-*н*-пропиларсина показывает, что качественный состав продуктов практически одинаков. Количественные же соотношения различаются. Так если при разложении три-*н*-пропиларсина непредельные углеводороды образуются в следовых количествах, то в составе продуктов термораспада триизопропиларсина их более 20%. Выход продуктов распада радикалов – метана и этана при разложении триизопропиларсина напротив существенно ниже. Состав продуктов термораспада триизопропиларсина очень близок к составу продуктов разложения тетраизопропилолова [6], термораспад которого изучался при температуре близкой к температурному интервалу исследований в данной работе.

Вместе с тем, несмотря на указанные различия, составы продуктов термораспада алкиларсинов с радикалами, содержащими более одного атома углерода, имеют много общего между собой и с продуктами термического разложения элементоорганических соединений других гомологических рядов. При термораспаде триэтил- [1] и три-*н*-пропиларсина [3], тераэтил-, тетра-*н*-пропил-, тетраизопропил- и тетра-*н*-бутилолова [6], диэтил-[5], ди-*н*-пропил-, диизопропил-[7], ди-*н*-бутил- и ди-вторбутилцинка [8] в составе продуктов термораспада основным компонентом является предельный углеводород с числом атомов углерода, равным числу атомов углерода в радикале исходного соединения. Выход продуктов рекомбинации радикалов и непредельных углеводородов во всех случаях незначителен. Это указывает на идентичность механизмов термораспада указанных соединений.

Таким образом, на основании полученных данных и результатов исследований термораспада соединений, разлагающихся по аналогичным механизмам, механизм термораспада триизопропиларсина может быть представлен следующим образом:

$$As(i\text{-}C_3H_7)_3 \xrightarrow{k_1} {}^{\bullet}As(i\text{-}C_3H_7)_2 + i\text{-}C_3H_7^{\bullet}, \quad (3)$$

$$i\text{-}C_3H_7^{\bullet} + As(i\text{-}C_3H_7)_3 \xrightarrow{k_2} C_3H_8 + {}^{\bullet}C_3H_6As(i\text{-}C_3H_7)_2, \quad (4)$$

$$\dot{C}_3H_6As(i\text{-}C_3H_7)_2 \xrightarrow{k_3} C_3H_6 + \dot{A}s(i\text{-}C_3H_7)_2, \quad (5)$$

$$\dot{A}s(i\text{-}C_3H_7)_2 \xrightarrow{k_4} As + 2i\text{-}C_3\dot{H}_7, \quad (6)$$

$$2i\text{-}C_3\dot{H}_7 \xrightarrow{k_5} CH_3\text{–}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\text{–}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\text{–}CH_3 \quad (7)$$

$$\xrightarrow{k_6} C_3H_6 + C_3H_8, \quad (8)$$

$$2i\text{-}C_3\dot{H}_7 + C_3H_6 \xrightarrow{k_7} \dot{C}_3H_6 + C_6H_{14}. \quad (9)$$

Анализ механизма терморазпада элементоорганических соединений [9, 10] показал, что при квадратичном обрыве цепи, в результате рекомбинации и диспропорционирования ведущих цепь радикалов, процесс должен иметь порядок 1.5. На практике такой порядок не наблюдается. Исходя из изложенного, рассматривать (7), (8) при анализе механизма нецелесообразно.

Как указывалось ранее, непредельные углеводороды вступают в реакцию радикальной полимеризации. Реакция присоединения по кратной связи приводит к образованию неактивных полимерных радикалов и также ведет к обрыву цепи. При этом образуется сложная смесь углеводородов. В общем случае, анализ кинетики полимеризации дает соответствующее весовое или мольное распределение полимеров по молекулярным массам, которое зависит от соотношения скоростей реакции присоединения по кратной связи и реакции обрыва цепи и от типа реакций обрыва цепи [11]. При анализе механизма разложения элементоорганических соединений подробные расчеты этого процесса нецелесообразны. Поэтому было принято допущение, что присоединение олефинов идет до образования радикала, содержащего n звеньев C_3H_6 с последующим обрывом цепи полимеризации при рекомбинации радикалов:

$$i\text{-}C_3\dot{H}_7 + nC_3H_6 \xrightarrow{k_7} \dot{C}_{3n+3}H_{6n+7}, \quad (10)$$

$$\dot{C}_{3n+3}H_{6n+7} + i\text{-}C_3\dot{H}_7 \xrightarrow{k_8} \quad (11)$$

$$\longrightarrow \text{стабильные продукты.}$$

Система моделирующих процесс терморазпада триизопропиларсина дифференциальных уравнений реакций (3)–(6) и (10), (11) содержит уравнения, описывающие изменение концентраций радикалов и молекулярных продуктов. Поскольку концентрации радикалов можно считать квазистационарными, дифференциальные уравнения для них были заменены равенствами. Концентрации молекулярных продуктов, триизопропиларсина и пропилена, описываются системой дифференциальных уравнений, решением которой является уравнение:

$$\frac{d(AsPr_3)}{d\tau} = \quad (12)$$

$$= \frac{3k_1k_2(AsPr_3)(nk_7/k_2 - 1)}{2k_7[1 + (AsPr_3)^{1/(nk_7/k_2 - 1)}] - (nk_7 - k_2)}.$$

Аналогичные уравнения получаются при решении систем уравнений, моделирующих разложение элементоорганических соединений типа MeR_2 и MeR_4.

Из результатов исследований термического разложения элементоорганических соединений в присутствии непредельных углеводородов [5] следует, что скорость реакции присоединения по кратной связи существенно больше, чем реакции Н-перехода. Таким образом, величина $nk_7/k_2 \gg 1$. Следовательно, $1/(nk_7/k_2 - 1) \ll 1$ и выражение $(AsPr_3)^{1/(nk_7/k_2 - 1)}$ близко к 1. В этом случае (12) превращается в уравнение первого порядка, что соответствует экспериментальным результатам.

Таким образом, кинетические параметры, полученные в статических условиях, имеют комплексный характер и невозможна корреляция между ними и энергиями связи элемент–углерод. Так, несмотря на то, что прочность связи As–C больше в случае первичных атомов углерода, чем для вторичных, энергия активации и предэкспоненциальный множитель терморазпада триизопропиларсина больше, чем соответствующие параметры три-*н*-пропиларсина. Особенно заметна эта разница для предэкспоненциального множителя (8.6 для $AsPr_3$ и 13.1 для $As(i\text{-}Pr)_3$). Аналогичная закономерность наблюдается для ди-*н*-пропил- и диизопропилцинка [7]. Это дает основания предполагать, что при разложении триизопропиларсина роль нецепного механизма выше, чем для три-*н*-пропиларсина.

Материальный баланс процесса, рассчитанный на основании данных хроматографического анализа и данных о приросте давления при термическом разложении так же, как и в [7] показал, что при разложении триизопропиларсина 18.8% атомов углерода и 13.6% атомов водорода переходят в состав конденсированной фазы. Выход продуктов конденсации несколько больше, чем для три-*н*-пропиларсина, однако отношение Н/С в полимере составляет 1.7, т.е. он значительно богаче водородом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соколовский А.Е., Баев А.К., Блудилина В.И., Губарь Ю.Л.* // Металлоорган. химия. 1988. Т. 1. № 6. С. 1323.
2. *Соколовский А.Е., Баев А.К.* // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 3. С. 340.
3. *Соколовский А.Е., Баев А.К.* // Журн. общ. химии. 1994. Т.64. № 7. С. 1117.
4. *Степухович А.Д., Улицкий В.А.* Кинетика и термодинамика радикальных реакций крекинга. М.: Химия, 1975. 77 с.
5. *Соколовский А.Е., Баев А.К.* // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. № 5. С. 747.
6. *Козыркин Б.И., Ларионова Л.Н., Соколовский А.Е. и др.* // Журн. прикладн. химии. 1990. Т. 63. № 8. С. 1798.
7. *Соколовский А.Е., Баев А.К.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. № 2. С. 30.
8. *Соколовский А.Е., Баев А.К.* // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 10. С. 2336.
9. *Steacie E.W.R.* Atomic and free radical reactions. N. J. 1954. V. 1. P. 101.
10. *Genesan R.* // Z. Phys. Chem. N. F. 1960. V. 31. № 5/6. P. 328.
11. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М., 1974. С. 357–364.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 237–245

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11.135

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ 1–1-ЭЛЕКТРОЛИТОВ В СМЕСЯХ ВОДЫ С МЕТАНОЛОМ И ЭТАНОЛОМ ПРИ 25°С

© 2002 г. Н. Г. Манин, В. П. Королев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 17.02.2000 г.

Калориметрическим методом при 25°С определены энтальпии растворения CsF, $LiNO_3$, NH_4NO_3 и NH_4I в смесях воды с метанолом и этанолом во всем интервале составов. Определены стандартные энтальпии растворения солей и энтальпии их переноса из воды в водно-спиртовые растворители. Обсуждены зависимости энтальпий переноса электролитов от состава, природы спирта и природы ионов.

При исследовании природы и закономерностей ионной сольватации в бинарных растворителях наблюдается недостаток экспериментальных данных по теплотам растворения в них электролитов. В настоящей работе исследована термохимия растворения CsF, $LiNO_3$, NH_4NO_3 и NH_4I в водных смесях метанола и этанола, имеющих развитую сеть водородных связей.

Данные по термохимии растворения 1–1-электролитов при 25°С в водных смесях метанола и этанола, имеющиеся в литературе до 1984 года, приводятся в [1] (это в основном галогениды и нитраты щелочных металлов), которые следует дополнить [2], где измерены энтальпии растворения LiCl, NaCl, KCl, CsCl и NH_4Cl в смеси вода–метанол при содержании спирта не более 0.25 мол. доли (x), и [3] – KCl, KBr, KI, Bu_4NI, Me_4NCl и $NaBPh_4$ в смеси вода–этанол (x = 0–0.4 мол. доли). В последующие годы были измерены во всем интервале составов смеси вода–метанол энтальпии растворения $NaBPh_4$, Ph_4PCl и NaCl (при 0.57 мол. доли метанола – галогениды и пикраты тетраалкиламмония, $NaClO_4$, $AgClO_4$ и NH_4I) [4]; Hex_4NBr ($Hept_4NBr$ и Oct_4NBr при 0.4 мол. доли метанола) [5]; $NaClO_4$ [6]; NH_4I [7]; NH_4BF_4, $NaNO_2$ и KSCN [8]; при $x < 0.228$ мол. доли метанола – роданиды, хлораты, броматы, нитриты калия и натрия, а также $NaIO_4$ и $KMnO_4$ [9]. В водных смесях этанола – $HClO_4$, $NaBPh_4$, Ph_4PBr, NaBr, $NaClO_4$ и NH_4ClO_4 при $x < 0.8$ мол. доли этанола [10]. Во всем интервале составов смесей воды с метанолом и этанолом определены энтальпии переноса Bu_4NBr из воды в водные смеси спиртов [11]. В тех же смешанных растворителях при $x < 0.3$ мол. доли спирта определены энтальпии растворения CsI [12].

Из анализа литературного материала следует, что термохимия растворения 1–1-электролитов в водных смесях метанола и этанола при 25°С представлена только галогенидами и нитратами щелочных металлов и аммония, Bu_4NBr, $NaBPh_4$ и Ph_4PCl. Проблема заключается в том, что в большинстве своем эти данные либо представлены в литературе в единственном числе, что затрудняет оценку их объективности, либо не охватывают всего интервала составов, либо ненадежны. Особый интерес вызывают соли, имеющие в своем составе ионы с высокой (Li^+, F^-) и низкой (Bu_4N^+, Ph_4B^-, Ph_4P^+) поверхностной плотностью электрического заряда, а также многоатомные ионы (NH_4^+, NO_3^-), которые не достаточно полно представлены в литературе в водно-спиртовых смесях. Кроме того вообще отсутствуют данные как по фторидам щелочных металлов в смешанных растворителях вода–метанол и вода–этанол, так и солей лития в смеси вода–этанол. В связи со сказанным и определился выбор исследуемых электролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения эксперимента использовали CsF ("х. ч.") без дополнительной очистки, сушили в вакууме при 200–250°С; NH_4I ("ч. д. а.") дважды перекристаллизовывали из бидистиллированной воды и однократно из этанола, затем сушили на воздухе при 70°С в течение 3–4 ч, а далее 48 ч в вакууме при 60°С. Соль $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ ("ч"), трехкратно перекристаллизованную из бидистиллята, сушили на воздухе 4–5 ч при 150°С и 10–12 ч в вакууме при 100°С; NH_4NO_3 ("ос. ч.") без дополнительной очистки сушили в вакууме 10 ч при 100°С.

Метанол и этанол готовили в соответствии с литературными рекомендациями [13]. В работе также использовали воду–бидистиллят с удельной электропроводностью не более 1.4×10^{-6} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$. Смеси вода–метанол и вода–этанол нужного со-

Таблица 1. Сопоставление экспериментальных (I) и литературных (II) данных по стандартным энтальпиям растворения электролитов (кДж/моль) в воде и метаноле при 25°C

Электролит	II	I	II	I
	Вода		Метанол	
CsF	−36.30 ± 0.10 [15]	−36.33 ± 0.11	–	−37.30 ± 0.24
NH_4I	13.70 ± 0.19 [7]	13.72 ± 0.20	−10.72 ± 0.11 [7]	−9.46 ± 0.39
$LiNO_3$	−2.62 ± 0.05 [15]	−2.66 ± 0.19	−18.87 [18], −42.03 [17]	−23.87 ± 0.31
NH_4NO_3	25.69 ± 0.21 [16]	25.49 ± 0.08	10.79 [18], 7.44 [17]	6.15 ± 0.28

Примечание. Ни в одной из работ полнота диссоциации электролитов не учитывалась. На основании кондуктометрических данных метанольных растворов NH_4I делается вывод о полной диссоциации электролита [7].

става готовили гравиметрическим методом с точностью 0.001 мол. доли.

Энтальпии растворения измеряли на калориметре ампульного типа с изотермической оболочкой и двумя сменными реакционными сосудами объемом 55 и 70 $см^3$ [14]. Измерения проводили при 25°C. Навески растворяемого вещества составляли 0.1–0.3 г при точности взвешивания 5×10^{-5} г. Моляльность раствора не превышала 0.04 моль/кг растворителя. Температуру термостата поддерживали с точностью ± 0.002 K. Тепловая и температурная чувствительности калориметра соответственно составили 5×10^{-4} Дж/мм регистрирующего прибора и 5×10^{-6} град/мм регистрирующего прибора. Приборная погрешность не превышала 0.6%, а воспроизводимость результатов – 1% в зависимости от величины измеряемого эффекта и содержания неводного компонента в смеси.

Для проверки работоспособности установки, воспроизводимости и согласованности результатов была проведена калибровка калориметра по KCl. Измерения показали, что среднее значение из десяти опытов $\Delta_p H°(KCl) = 17.247 \pm 0.06$ кДж/моль, что хорошо согласуется с литературными данными: $\Delta_p H°(KCl) = 17.242 \pm 0.018$ кДж/моль [15]. Сопоставлены стандартные энтальпии растворения исследуемых электролитов в воде и метаноле (табл. 1). Видно превосходное согласие с литературой для водных растворов и отличие от литературных данных для метанольных. Следует заметить, что и литературные данные в метаноле имеют значительный разброс. Интегральные энтальпии растворения исследованных солей приведены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для вычисления энтальпий разведения растворов CsF, NH_4I, NH_4NO_3 и $LiNO_3$ от начальной концентрации до бесконечного разведения использовали выражение, полученное в [19] интегрированием уравнения Дебая–Хюккеля во втором приближении. Необходимые данные по плотности и диэлектрической проницаемости смесей воды с метанолом и этанолом заимствовали из [20–25]. Считаем, что $(d\ln a/dT) = 0$ [19], $a = 0.4$ для всех электролитов и во всем интервале составов смешанных растворителей. Ионной ассоциацией электролитов можно пренебречь поскольку в этаноле, растворителе с наименьшей диэлектрической проницаемостью из исследуемых, экспериментальные данные для одного и того же электролита существенно различаются.

Так, например, для NH_4NO_3 величина $\Delta_p H^m =$ = 5.39 кДж/моль при $m = 0.01696$ моль/кг растворителя (наши данные) и $\Delta_p H^m = 2.824$ кДж/моль при $m = 0.0108$ моль/кг растворителя [26]; для NaI значение $\Delta_p H^m = -24.560$ кДж/моль при $m =$ = 0.00502 моль/кг растворителя [27] и $\Delta_p H^m =$ = −21.656 кДж/моль при $m = 0.00536$ моль/кг растворителя [26]. Видно, что различие первичных данных достаточно велико, тогда как различие в энтальпиях разведения, рассчитанных с учетом и без учета неполной диссоциации, например для NaI, соответственно −2.180 ± 0.380 и −1.510 кДж/моль [27], является относительно небольшим. Таким образом можно заключить, что разброс данных связан не столько с разными методами экстраполяции, учета или неучета ассоциации электролита, сколько с методическими вопросами эксперимента (неучет различных поправок в конечной величине, качество очистки исходных реактивов и т.п.), которые не всегда поддаются точной оценке. Гидролизом солей аммония пренебрегали, поскольку при измерении зависимости энтальпий растворения этих электролитов от кислотности среды было установлено, что этот вклад не оказывает заметного влияния на измеряемые эффекты.

В табл. 3 приведены значения стандартных энтальпий растворения электролитов. Энтальпии переноса электролитов из воды в смешанный растворитель рассчитывали по соотношению

$$\Delta_{пер} H°(S_1 \longrightarrow S) = \Delta_p H°(S) - \Delta_p H°(S_1), \quad (1)$$

Таблица 2. Энтальпии растворения ($\Delta_p H^m$, кДж/моль) NH_4I, NH_4NO_3, $LiNO_3$ и CsF смесях воды с метанолом и этанолом при 298.15 K

$m \times 10^2$	$\Delta_p H^m$	$m \times 10^2$	$\Delta_p H^m$	$m \times 10^2$	$\Delta_p H^m$
(Вода – метанол) – CsF					
$x = 0.000$		$x = 0.050$		$x = 0.100$	
0.477	–35.94	0.897	–34.80	0.915	–33.38
0.573	–35.98	1.703	–34.62	0.916	–33.59
0.825	–36.27	1.754	–34.77	1.639	–33.88
0.938	–36.02	1.996	–34.59	1.706	–34.03
1.100	–36.24	$x = 0.200$		1.833	–33.47
1.989	–36.14	0.985	–33.38	$x = 0.300$	
1.016	–36.14	1.582	–33.48	1.093	–33.68
2.059	–36.15	1.700	–33.44	1.090	–33.87
2.477	–36.26	1.975	–33.52	1.134	–34.03
0.612	–36.37	$x = 0.500$		2.414	–33.20
$x = 0.400$		1.464	–32.93	2.356	–33.93
1.150	–33.51	1.482	–32.67	$x = 1.000$	
1.304	–33.20	1.573	–32.52	0.613	–36.72
2.430	–33.12	3.154	–32.41	0.855	–36.35
$x = 0.694$		$x = 0.889$		0.958	–35.98
0.877	–32.34	0.894	–33.35	0.967	–36.70
1.572	–32.51	0.895	–33.78	1.224	–35.99
1.802	–32.01	1.077	–33.79	1.736	–35.86
3.155	–31.86	1.445	–33.61	2.045	–35.65
				2.069	–35.45
(Вода – метанол) – $LiNO_3$					
$x = 0.000$		$x = 0.050$		$x = 0.100$	
1.703	–2.46	2.670	–0.681	1.657	–0.225
1.789	–2.20	2.675	–0.768	3.544	–0.223
2.820	–2.40	3.085	–0.759	3.943	–0.162
3.026	–2.40	3.090	–0.782	$x = 0.500$	
3.249	–2.60	$x = 0.300$		2.028	–8.13
$x = 0.193$		2.221	–3.30	3.000	–7.73
3.450	–0.804	2.857	–3.21	3.018	–7.79
3.456	–0.793	2.903	–3.20	$x = 1.000$	
3.481	–0.784			1.529	–22.09
$x = 0.701$		$x = 0.900$		1.566	–22.72
1.275	–13.68	1.313	–19.65	2.647	–22.50
1.278	–12.98	1.320	–19.85	2.726	–22.35
2.734	–12.87	1.385	–20.41	3.378	–21.82
		3.502	–19.57	3.444	–22.05
		3.580	–19.58		
(Вода – метанол) – NH_4I					
$x = 0.000$		$x = 0.050$		$x = 0.100$	
0.516	14.02	0.414	15.07	0.880	15.62
0.661	13.87	0.934	14.93	0.976	15.23
0.910	13.58	1.511	14.85	1.040	16.12
1.023	14.10	$x = 0.150$		2.017	15.58
1.222	13.78	1.082	15.56	2.058	15.01
2.150	14.00	1.113	15.31	2.247	15.56
$x = 0.200$		1.120	15.28	$x = 0.600$	
1.057	13.49	2.454	15.24	0.939	3.35
1.958	13.92	$x = 0.400$		1.156	3.46
2.198	13.61	0.902	8.81	1.958	3.07
$x = 0.800$		0.910	8.69	2.462	3.42
0.988	–1.88	1.862	8.54	$x = 1.000$	
1.741	–1.71	1.864	8.34	0.785	–8.31
2.086	–1.75	$x = 0.899$		0.857	–8.02
		0.716	–5.34	1.863	–8.49
		1.668	–4.89	1.984	–7.96
		1.775	–4.84	2.029	–8.09

Таблица 2. Продолжение

$m \times 10^2$	$\Delta_p H^m$	$m \times 10^2$	$\Delta_p H^m$	$m \times 10^2$	$\Delta_p H^m$
(Вода – метанол) – NH_4NO_3					
$x = 0.000$		$x = 0.050$		$x = 0.099$	
1.903	25.84	2.499	27.39	2.591	27.63
1.236	25.51	2.500	27.10	3.040	27.83
3.149	25.82	2.601	27.02	3.042	27.64
$x = 0.175$		2.602	27.22	3.075	27.93
1.493	27.27	$x = 0.207$		$x = 0.300$	
2.155	27.27	2.829	26.83	2.752	24.46
2.218	27.29	2.830	26.80	2.892	24.48
$x = 0.405$		3.038	27.00	$x = 0.804$	
2.175	22.04	$x = 0.594$		3.061	13.64
2.196	22.10	3.469	18.29	3.995	13.67
$x = 0.900$		3.541	18.32	3.997	13.84
3.208	10.54	$x = 0.936$		$x = 1.000$	
3.952	10.80	3.470	9.34	1.208	7.89
3.960	10.93	3.508	9.42	2.447	7.70
4.007	11.08	3.510	9.38	2.941	7.82
$x = 0.997$				2.976	7.78
2.975	7.55			0.858	7.19
3.040	7.55			1.848	7.32
3.256	7.68				
(Вода – этанол) – CsF					
$x = 0.049$		$x = 0.099$		$x = 0.198$	
1.513	−32.99	1.193	−30.75	1.061	−28.67
1.504	−33.28	1.288	−30.77	2.510	−28.19
1.788	−33.25	1.765	−30.73	3.031	−28.26
$x = 0.294$		$x = 0.391$		$x = 0.485$	
1.234	−29.79	0.778	−31.33	0.786	−31.68
1.316	−29.44	1.218	−30.98	0.895	−31.39
2.500	−29.45	1.582	−30.80	1.589	−31.40
$x = 0.584$		2.525	−30.59	1.803	−31.13
0.688	−32.10	$x = 0.700$		$x = 1.000$	
0.689	−31.99	0.818	−30.94	1.190	−27.73
1.399	−31.92	0.820	−31.36	1.336	−27.34
2.493	−31.12	1.650	−30.62	1.338	−28.18
$x = 0.872$		2.514	−29.96	1.759	−27.30
0.641	−27.96	$x = 0.948$		2.420	−26.98
0.737	−27.91	1.442	−25.85	2.663	−25.92
1.402	−26.98	2.646	−25.76	2.686	−26.09
1.606	−27.05	2.929	−24.69	3.536	−25.68
3.216	−26.00				

Таблица 2. Окончание

$m \times 10^2$	$\Delta_p H^m$	$m \times 10^2$	$\Delta_p H^m$	$m \times 10^2$	$\Delta_p H^m$
(Вода – этанол) – NH_4NO_3					
$x = 0.050$		$x = 0.105$		$x = 0.200$	
2.360	28.55	1.990	28.76	1.761	25.48
2.366	28.53	2.421	28.84	1.918	25.61
2.411	28.61	2.432	28.84	1.927	25.11
$x = 0.300$		$x = 0.497$		3.449	25.71
2.162	22.14	2.454	16.78	$x = 1.000$	
2.163	22.06	2.570	16.92	1.696	5.39
2.165	21.89	2.578	16.91	1.700	4.97
$x = 0.700$		$x = 0.872$		2.208	5.13
3.344	13.18	2.751	9.46	2.395	5.17
3.415	13.22	2.853	9.38	3.785	5.10
		2.860	9.46		
(Вода – этанол) – NH_4I					
$x = 0.050$		$x = 0.100$		$x = 0.200$	
0.481	15.49	0.937	16.18	0.898	11.89
0.492	15.64	0.942	16.28	0.893	11.90
0.498	15.56	0.948	16.04	1.946	11.82
1.034	15.32	1.877	15.95	1.988	11.90
$x = 0.300$		$x = 0.500$		$x = 0.700$	
0.824	7.75	0.931	1.24	0.688	–2.97
0.872	7.63	0.950	1.16	0.697	–3.12
1.855	7.68	2.079	1.72	1.781	–2.40
1.987	7.78	2.088	1.65	1.839	–2.47
$x = 0.881$		$x = 1.000$			
0.840	–7.51	0.700	–11.04		
0.843	–6.27	0.790	–11.04		
0.861	–7.15	0.933	–11.02		
1.595	–6.32	1.143	–10.32		
1.888	–6.72	1.505	–9.71		
1.944	–6.17	1.514	–10.02		
2.139	–6.02				
(Вода – этанол) – $LiNO_3$					
$x = 0.050$		$x = 0.100$		$x = 0.200$	
3.306	0.574	3.283	1.56	2.785	–0.741
3.438	0.510	3.445	1.64	3.168	–0.739
4.107	0.554	3.449	1.71	3.225	–0.672
$x = 0.300$		$x = 0.498$		$x = 1.000$	
2.654	–3.41	2.254	–8.28	1.771	–20.86
2.811	–3.67	2.569	–8.20	1.797	–22.05
2.884	–3.63	2.576	–8.23	1.872	–20.74
$x = 0.696$		$x = 0.872$		1.878	–20.89
2.550	–11.74	1.845	–16.14	3.945	–19.27
2.572	–12.16	1.858	–15.90	4.129	–20.24
2.795	–12.05	2.266	–16.39	4.250	–19.75
2.801	–12.02	2.324	–15.30		
		3.744	–15.11		

Обозначение: x – мольная доля неводного компонента.

Таблица 3. Стандартные энтальпии растворения (кДж/моль) NH_4I, CsF $LiNO_3$ и NH_4NO_3 в смесях воды с метанолом и этанолом при 25°C

x	$\Delta_p H°$	x	$\Delta_p H°$	x	$\Delta_p H°$
$(H_2O–CH_3OH)–NH_4I$		$(H_2O–CH_3OH)–NH_4NO_3$		$(H_2O–CH_3OH)–LiNO_3$	
0.000	13.72 ± 0.20	0.000	25.49 ± 0.34	0.000	−2.66 ± 0.19
0.050	14.76 ± 0.43	0.050	26.88 ± 0.26	0.050	−1.09 ± 0.20
0.100	15.25 ± 0.41	0.099	27.41 ± 0.17	0.100	−0.57 ± 0.13
0.150	15.04 ± 0.29	0.175	26.90 ± 0.09	0.193	−1.36 ± 0.26
0.200	13.30 ± 0.47	0.207	26.40 ± 0.24	0.300	−3.80 ± 0.04
0.400	8.08 ± 0.44	0.300	23.89 ± 0.12	0.500	−8.71 ± 0.34
0.600	2.55 ± 0.41	0.405	21.43 ± 0.38	0.701	−14.10 ± 0.09
0.800	−2.80 ± 0.22	0.594	17.24 ± 0.25	0.900	−21.04 ± 0.36
0.899	−6.04 ± 0.17	0.804	12.27 ± 0.20	1.000	−23.87 ± 0.31
1.000	−9.46 ± 0.39	0.900	9.28 ± 0.28	$(H_2O–C_2H_5OH)–NH_4NO_3$	
$(H_2O–C_2H_5OH)–NH_4I$		0.936	7.70 ± 0.10	0.050	28.23 ± 0.10
0.050	15.32 ± 0.26	0.997	5.86 ± 0.13	0.105	28.41 ± 0.08
0.100	15.81 ± 0.29	1.000	6.15 ± 0.28	0.200	24.90 ± 0.35
0.200	11.54 ± 0.13	$(H_2O–C_2H_5OH)–CsF$		0.300	21.22 ± 0.32
0.300	7.05 ± 0.19	0.049	−33.45 ± 0.43	0.497	15.41 ± 0.15
0.500	0.28 ± 0.13	0.099	−31.07 ± 0.04	0.700	10.87 ± 0.13
0.700	−4.26 ± 0.13	0.198	−28.93 ± 0.34	0.872	6.81 ± 0.15
0.881	−8.58 ± 0.39	0.294	−30.27 ± 0.43	1.000	2.5 ± 0.5
1.000	−12.46 ± 0.36	0.391	−31.82 ± 0.22	$(H_2O–CH_3OH)–CsF$	
$(H_2O–C_2H_5OH)–LiNO_3$		0.485	−32.45 ± 0.22	0.000	−36.33 ± 0.11
0.050	0.16 ± 0.09	0.584	−33.05 ± 0.29	0.050	−34.94 ± 0.13
0.100	1.17 ± 0.17	0.700	−32.33 ± 0.42	0.100	−33.94 ± 0.41
0.200	−1.38 ± 0.09	0.872	−29.14 ± 0.17	0.200	−33.82 ± 0.13
0.300	−4.47 ± 0.34	0.948	−27.96 ± 0.44	0.300	−34.19 ± 0.36
0.489	−9.68 ± 0.04	1.000	−29.29 ± 0.47	0.400	−33.83 ± 0.39
0.696	−14.11 ± 0.31			0.500	−33.34 ± 0.25
0.872	−18.2 ± 0.5			0.694	−33.10 ± 0.32
1.000	−23.3 ± 0.5			0.889	−34.60 ± 0.37
				1.000	−37.30 ± 0.24

Примечание. В работе погрешности энтальпий растворения при бесконечном разведении определялись среднеквадратичными отклонениями от средних результатов с 95%-ой вероятностью доверительного интервала; x – мольная доля неводного компонента.

где $\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S)$ – энтальпия переноса моль электролита из растворителя S_1 (вода) в смешанный растворитель S; $\Delta_p H°(S_1)$ и $\Delta_p H°(S)$ – энтальпии растворения электролита соответственно в воде и смешанном растворителе.

Следует отметить, что вызывает сомнение качество данных [28] и [29] соответственно по нитратам щелочных металлов в водных смесях спиртов и галогенидам щелочных металлов в смеси вода–метанол (в том числе LiCl), что и иллюстрирует рис. 1 для смеси вода–метанол. Разностные характеристики ионов натрия и калия определялись в соответствии с

$$\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, Na^+ - K^+) = \Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, NaA) - \Delta_{пер}H^0(S_1 \longrightarrow S, KA), \quad (2)$$

где A^- – некоторый анион. Таким образом, данные характеристики не должны зависеть от природы аниона. Совпадение разностных характеристик указывает на надежность данных и их соответствие истинной величине. Поэтому особенности сольва-

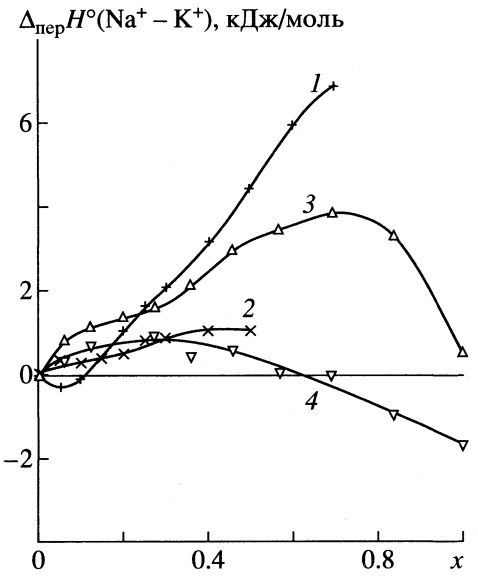


Рис. 1. Зависимости разности энтальпий переноса ионов Na^+ и K^+ из воды в смесь вода–метанол, полученные из нитратов (*1*) и хлоридов (*2*) [28], хлоридов из [29] (*3*) и индивидуальных ионных характеристик из [4] (*4*) соответствующих щелочных металлов от мольной доли спирта (*x*).

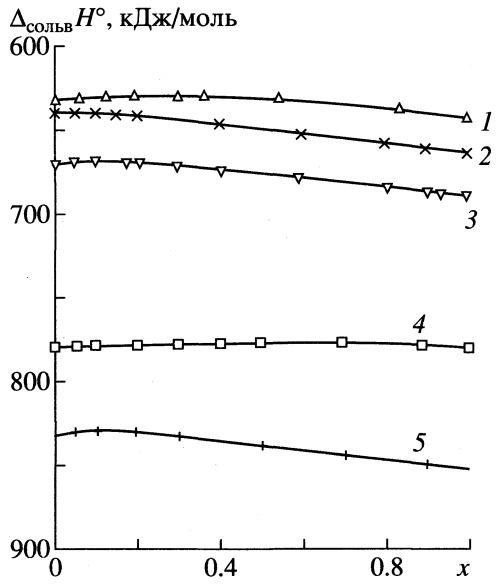


Рис. 2. Энтальпии сольватации CsCl (*1*), NH_4I (*2*), NH_4NO_3 (*3*), CsF (*4*) и $LiNO_3$ (*5*) в смеси вода–метанол; *x* – мол. доли спирта.

тации ионов Li^+ и NO_3^- будем рассматривать исключительно на основе наших данных.

Различие в сольватации электролитов в смеси вода–метанол иллюстрирует рис. 2. Энергию кристаллических решеток солей ($\Delta_{реш}H°$) рассчитывали по уравнению [30]

$$\Delta_{реш}H° = a\Delta_{обр}H°(K^{b+}, г) + b\Delta_{обр}H°(A^{a-}, г) - \Delta_{обр}H°(K_aA_b, кр). \quad (3)$$

Здесь $\Delta_{обр}H°(K^{b+}, г)$, $\Delta_{обр}H°(A^{a-}, г)$ и $\Delta_{обр}H°(K_aA_b, кр)$ – изменения энтальпий при образовании соответственно катиона (K^{b+}) и аниона (A^{a-}) соли в состоянии идеального газа [30] и соли в кристаллическом состоянии [15, 31] в стандартных условиях. Значения $\Delta_{реш}H°$, кДж/моль, солей составили 629.6 (CsCl), 654.8 (NH_4I), 695.3 (NH_4NO_3), 744.3 (CsF) и 829.0 ($LiNO_3$). Можно отметить (рис. 2) усиление сольватации электролитов во всем интервале составов смеси в направлении CsCl, NH_4I, NH_4NO_3, CsF и $LiNO_3$ (аналогичная картина наблюдается в смеси вода–этанол).

Большей чувствительностью к изменению концентрации смешанного растворителя обладают функции переноса электролитов. Анализ зависимостей энтальпий переноса исследованных электролитов (рис. 3, 4) показывает, что их вид определяется природой электролита, а наличие экстремальных областей связано с природой смешанного растворителя. Для CsF во всем интервале составов, а для $LiNO_3$, NH_4NO_3 и NH_4I в области с малым содержанием спирта ($x < 0.2$ мол. доли спирта) наблюдается ослабление сольватации при переходе от смеси вода–метанол к смеси вода–этанол. Для разбавленной по спирту области составов ($x < 0.2$ мол. доли спирта) это связывают с эффектом упрочняющего влияния сорастворителя на структуру воды (гидрофобная гидратация) [30]. Однако при $0.2 < x < 0.7$ мол. доли спирта сольватация $LiNO_3$ (рис. 3) практически одина-

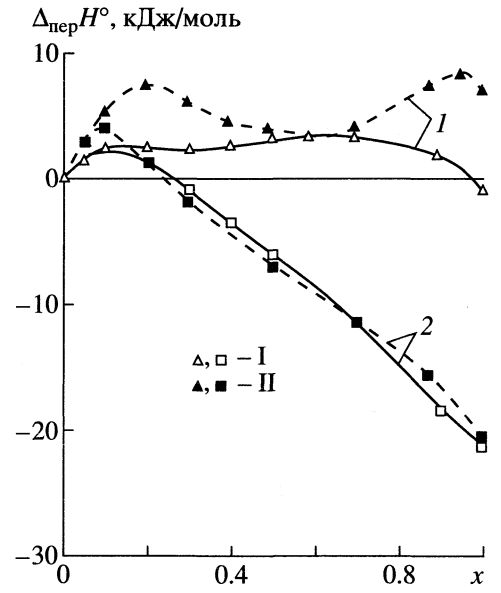


Рис. 3. Энтальпии переноса CsF (*1*) и $LiNO_3$ (*2*) из воды в ее смеси с метанолом (I) и этанолом (II); *x* – мол. доли спирта.

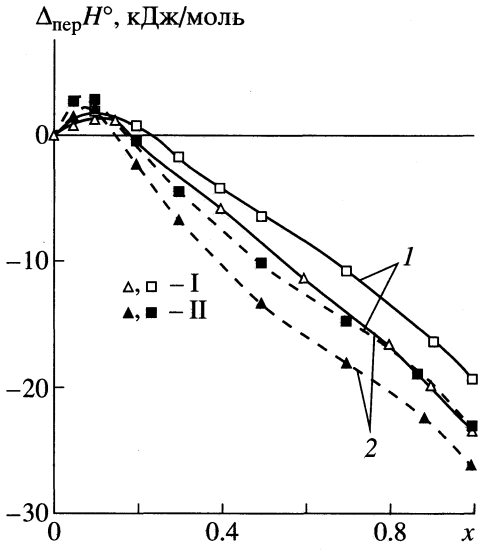


Рис. 4. Энтальпии переноса NH_4NO_3 (*1*) и NH_4I (*2*) из воды в ее смеси с метанолом (I) и этанолом (II); x – мол. доли спирта.

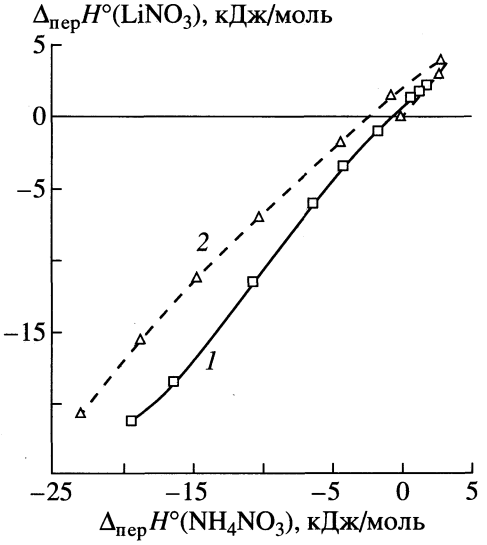


Рис. 5. Взаимосвязь энтальпий переноса $LiNO_3$ и NH_4NO_3 из воды в ее смеси с метанолом (*1*) и этанолом (*2*).

кова в водных смесях метанола и этанола, а при $x > 0.7$ мол. доли спирта сольватирующая способность смеси вода–метанол вновь выше водно-этанольной смеси.

Добавки спирта к смеси вода–метанол слабо влияют на сольватацию CsF, а к смеси вода–этанол сложным образом влияют на сольватацию электролита. Для NH_4NO_3 и NH_4I (рис. 4) при $x > 0.2$ мол. доли спирта наблюдается ослабление сольватации при переходе от смеси вода–метанол к смеси вода–этанол. Причем при $x > 0.3$ мол. доли сорастворителя скорость изменения сольватации этих электролитов слабо зависит от природы спирта. Следует отметить, что в водных смесях метанола и этанола соответственно при $x > 0.2$ и $x > 0.4$ мол. доли спирта зависимости для NH_4NO_3 и NH_4I симбатны, что свидетельствует об одинаковом изменении скорости сольватации ионов NO_3^- и I^- с ростом содержания спирта в смеси.

Взаимосвязь энтальпий переноса $LiNO_3$ и NH_4NO_3 (рис. 5) показывает, что в смеси вода–метанол и вода–этанол соответственно при $x < 0.6$ и $x > 0.3$ мол. доли спирта также наблюдается симбатный характер этих зависимостей, что свидетельствует об одинаковом изменении скорости сольватации ионов Li^+ и NH_4^+ с ростом содержания спирта в смеси. Это однако не является достаточным условием для утверждения об отсутствии существенных различий в сольватации этих ионов, поскольку возможны различные вклады в этот процесс, зависящие от природы иона, которые, компенсируя друг друга, приводят к наблюдаемому результату.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов: Справочник / Под. ред. Г.М. Полторацкого. Л.: Химия, 1984. 304 с.
2. *Буслаева М.Н., Самойлов О.Я.* // Журн. структур. химии. 1963. Т. 4. № 4. С. 502.
3. *Arnett E.M., Bentrude G., Burke J.J., Duggleby P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 5. P. 1541.
4. *Abraham M.H., Hill T., Ling H.C. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1984. V. 80. № 2. P. 489.
5. *Манин Н.Г., Лапшина Т.А., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. №. 8. С. 1351.
6. *Керн А.П., Бондарев Н.В., Александров В.В., Цурко Е.Н.* // Науч. тр. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 1991. С. 18.
7. *Александров В.В., Панаетова Т.Д., Довгопол И.В., Керн А.П.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 12. С. 3168.
8. *Манин Н.Г., Королев В.П.* // Там же. 1998. Т. 72. № 8. С. 1402.
9. *Benko J., Vollarova O.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1992. V. 57. P. 2228.
10. *Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А., Пирогова Е.С.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 24. № 6. С. 730.
11. *Carthy G., Feakins D., Waghorne W.E.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1991. V. 87. № 1. P. 87.
12. *Королев В.П., Батов Д.В., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 1. С. 24.
13. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Высш. школа, 1982. С. 320.
14. *Королев В.П., Батов Д.В., Вандышев В.Н., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 1. С. 253.

15. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. Т. 4. Кн. 1 / Под ред. Л.В. Гурвича, И.В. Вейца, В.А. Медведева и др. М.: Наука, 1982. 623 с.
16. *Воробьев А.Ф.* Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1972. Т. 6. С. 165.
17. *Иванова Е.Ф., Асмолова Н.Н., Вербова О.А., Александров В.В.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 232.
18. *Jakuszewski B., Taniewska-Osinska S.* //Bull. Akad. polon. sci. Ser. sci. chim. 1961. V. 9. P. 127.
19. *Соловьев С.И., Привалова Н.М., Воробьев А.Ф.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. С. 2719.
20. *Хименко М.Т., Литинская В.В.* // Вестн. Харьковского ун-та. 1980. Т. 3. С. 202.
21. *Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во стандартов, 1972. 412 с.
22. *Akerlof G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 11. P. 4125.
23. Modern aspects of electrochemistry / Ed. by B.E. Conway, J.O.M. Bockris. N.Y.: Plen. Publ. Corp., 1979. V. 13. P. 10.
24. Chemical physics of ionic solution / Ed. by B.E. Conway, R.G. Barrodas. N.Y.: Wiley-Interscience, 1966. P. 211.
25. *Timmermans J.* The physico-chemical constant of binary systems in concentrated solution. N.Y.: Interscience Publ., 1960. V. 3.
26. *Abraham M.H., Ah-Sing E., Danil de Namor A.F., Hill T., Nasehzaden A., Schulz R.A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1978. V. 74. № 2. P. 359.
27. *Перелыгин Б.Т., Бывальцев Ю.А., Воробьев А.Ф.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 10. С. 2491.
28. *Клопов В.И.* // Автореф. дис. ... докт. хим. наук, Иваново: ИХТИ, 1975.
29. *Slansky C.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 2430.
30. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. М.: Химия, 1984. 272 с.
31. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во ВИНИТИ АН СССР, 1968. Вып. III. 221 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 246–253

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11.135

ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОВ И ПАРАМЕТРЫ СОЛЬВАТИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СМЕСЕЙ ВОДЫ СО СПИРТАМИ

© 2002 г. Н. Г. Манин, В. П. Королев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 17.02.2000 г.

На изотермическом калориметре при 25°C определены энтальпии растворения Bu_4NBr в водных смесях метанола и этанола во всем интервале составов. Определены стандартные энтальпии растворения электролита и энтальпии его переноса из воды в водно-спиртовые растворители. Получены и обсуждены энтальпийные характеристики индивидуальных ионов в водных растворах метанола, этанола и пропанола, определенные на основе моделирования ионов тетраалкиламмония алканами. Показана взаимосвязь полученных величин с параметрами кислотности и основности смесей. Предложено уравнение для расчета энтальпий переноса электролитов из воды в водные растворы спиртов. Сопоставлены новая и традиционно используемая в литературе (Ph_4P^+/Ph_4B^-) шкалы энтальпий переноса индивидуальных ионов, в том числе и для процессов комплексообразования.

Ранее [1] нами была установлена взаимосвязь между энтальпийными характеристиками ионов и параметрами сольватирующей способности смесей воды с апротонными растворителями. В рамках продолжения этого исследования в настоящей работе рассмотрены водно-спиртовые растворители. Значительно увеличено также число обсуждаемых электролитов, включая соли *d*-элементов.

Для понимания природы ионной сольватации центральной проблемой является получение характеристики индивидуального иона. В литературе предлагается множество различных вариантов ее решения [2, 3], однако ни один из них не является бесспорным. В случае водно-органических растворителей для энтальпий переноса ионов традиционно используется подход, основанный на внетермодинамическом допущении: $\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, Ph_4B^-) = \Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, Ph_4P^+$ или $Ph_4As^+)$ [3], где S_1 – растворитель, S – смешанный растворитель. В [4] предложено также деление на основе соотношения $\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, Na^+)/\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, Br^-) = const$ при переносе электролита в смешанный растворитель и на основе $\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, Cs^+) = \Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, I^-)$ – в индивидуальный. В [1] показано на примере смесей воды с апротонными растворителями, что метод, основанный на моделировании тетраалкиламмониевого (ТАА) иона алканом, дает зависимость ионных характеристик, адекватную кислотно-основным свойствам смесей и позволяет в рамках существующих представлений о природе взаимодействий ион–растворитель объяснить их, исходя из сольватирующей способности смешанных растворителей.

Были проведены: аналогичный анализ для водно-спиртовых смесей, имеющих развитую сеть водородных связей, и сравнительное исследование термодинамики процессов комплексообразования ионов в рамках альтернативных шкал характеристик индивидуальных ионов. Для изучения процессов комплексообразования выбор метода деления имеет принципиальное значение, поскольку на его основе делаются последующие расчеты и строятся дальнейшие рассуждения. Следует заметить, что для бинарных систем мы должны иметь метод деления для каждого исследованного состава. В принципе нет достаточных аргументов за то, что он должен быть одним и тем же. Заранее знать, как будет изменяться ионная характеристика от состава, не представляется возможным, поэтому разные методы могут давать как близкие, так и различные результаты по мере изменения состава растворителя, что ведет к различным выводам об особенностях взаимодействий в бинарных смесях. Этой проблемы нет для индивидуальных растворителей, так как переход от одного к другому методу деления учитывается конкретной величиной, "привязанной" к иону, взятому для отсчета. Каждому новому составу смешанного растворителя может соответствовать новая точка отсчета.

Таким образом, с целью получения ионных характеристик во всем интервале составов водных смесей метанола и этанола в рамках метода, основанного на моделировании тетраалкиламмониевого (ТАА) иона алканом, и проверки надежности литературных данных, были измерены энтальпии растворения Bu_4NBr. В настоящее время во всем интервале составов смесей воды с метано-

лом, этанолом и пропанолом изучали сольватацию Bu_4NBr только авторы [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Трехкратно перекристаллизованный из ацетона Bu_4NBr ("ч") сушили в вакууме при 50–60°C в течении 72 ч. Подготовка растворителей, калориметрическая установка, тип калориметра, методика эксперимента описаны в [6].

Интегральные энтальпии растворения Bu_4NBr представлены в табл. 1. Полученные величины стандартных энтальпий растворения Bu_4NBr хорошо согласуются с литературными данными (кДж/моль): в воде –8.42 ± 0.09 (наши данные), –8.45 [7], –8.49 [8]; в метаноле – 16.48 ± 0.33 (наши данные), 16.18 ± 0.04 [9], 17.53 [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энтальпии разведения растворов Bu_4NBr от начальной концентрации до бесконечного разведения определяли аналогично [6] с использованием тех же данных по плотности и диэлектрической проницаемости смесей воды с метанолом и этанолом. Ионной ассоциацией Bu_4NBr пренебрегали. Обработка экспериментальных данных с учетом и без учета ассоциации для этого электролита в этаноле при $m < 0.05$ моль/кг растворителя показала, что соответствующие результаты различаются всего на ~0.6 кДж/моль [11], а это лежит в пределах разброса наших и литературных данных (рис. 1). Стандартные энтальпии растворения Bu_4NBr представлены в табл. 2.

Поскольку Bu_4NBr является ключевым (моделируемым) электролитом используемым для деления на ионные сотавляющие, то требуется достаточная надежность его данных по энтальпийным характеристикам растворения (или переноса) в водно-спиртовых растворителях. Сопоставление энтальпий переноса Bu_4NBr из воды в смешанные растворители вода–метанол и вода–этанол с данными [5] представлено на рис. 1. Отмечено хорошее согласие наших и литературных данных во всем интервале составов смеси вода–метанол и вода–этанол (рис. 1).

Следует отметить, что для Bu_4NBr (рис.1) в отличие от неорганических солей [6] зависимости имеют свои отличительные особенности: сильно выраженный максимум эндотермичности (обусловлен гидрофобной гидратацией) и нивелирование сольватации электролита при переходе от метанола к этанолу и пропанолу. Все это указывает на определяющий характер универсальной сольватации Bu_4N^+ в смешанном растворителе.

Определение энтальпийных характеристик индивидуальных ионов производится в рамках подхода, основанного на моделировании ТАА иона

Таблица 1. Энтальпии растворения (Δ_pH^m, кДж/моль) Bu_4NBr в смесях воды с метанолом и этанолом при 298.15 K

$m \times 10^2$	Δ_pH^m	$m \times 10^2$	Δ_pH^m	$m \times 10^2$	Δ_pH^m
(Вода–метанол)–Bu_4NBr					
$x = 0.000$		$x = 0.084$		$x = 0.280$	
0.280	-8.32	0.832	6.81	0.426	23.40
0.415	-8.12	0.848	6.81	0.821	23.02
0.571	-8.38	1.714	6.74	0.828	23.18
0.670	-8.46	$x = 0.377$		0.862	23.34
0.750	-8.28	0.648	23.44	$x = 0.570$	
0.782	-8.21	0.667	23.49	0.556	20.24
0.837	-8.24	$x = 0.764$		0.578	20.20
0.905	-8.23	0.962	18.24	0.580	20.37
$x = 1.000$		0.980	18.23	0.662	20.95
0.464	17.10	$x = 0.861$		1.115	20.66
0.642	17.84	0.797	17.39		
0.795	17.32	0.800	17.58		
1.206	17.75	0.953	17.43		
1.612	17.66				
(Вода–этанол)–Bu_4NBr					
$x = 0.050$		$x = 0.100$		$x = 0.200$	
0.635	7.14	1.008	23.23	0.424	33.80
0.636	7.36	1.009	23.20	0.571	33.58
1.569	7.05	1.213	23.31	0.849	34.02
1.570	7.33	$x = 0.400$		1.235	33.95
$x = 0.300$		0.434	29.83	$x = 0.600$	
1.163	32.73	0.605	29.65	0.631	24.80
1.170	32.72	0.670	29.91	0.636	24.69
$x = 0.877$		0.673	30.39	0.637	25.09
0.638	19.52	0.884	30.14	0.640	24.76
0.640	19.64	$x = 1.000$			
0.820	19.91	0.740	19.26		
0.828	20.08	0.741	19.14		
		0.774	19.41		
		0.774	19.48		

Таблица 2. Стандартные энтальпии растворения (кДж/моль) Bu_4NBr в смесях воды с метанолом и этанолом при 25°C

x	$\Delta_pH°$	x	$\Delta_pH°$
(H_2O–CH_3OH)–Bu_4NBr		(H_2O–C_2H_5OH)–Bu_4NBr	
0.000	–8.42 ± 0.09	0.050	7.02 ± 0.27
0.084	6.55 ± 0.21	0.100	22.96 ± 0.10
0.280	22.93 ± 0.32	0.200	33.48 ± 0.25
0.377	23.10 ± 0.25	0.300	32.10 ± 0.13
0.570	19.97 ± 0.36	0.400	29.35 ± 0.32
0.764	17.45 ± 0.13	0.600	23.83 ± 0.28
0.861	16.62 ± 0.30	0.877	18.27 ± 0.26
1.000	16.48 ± 0.33	1.000	17.65 ± 0.22

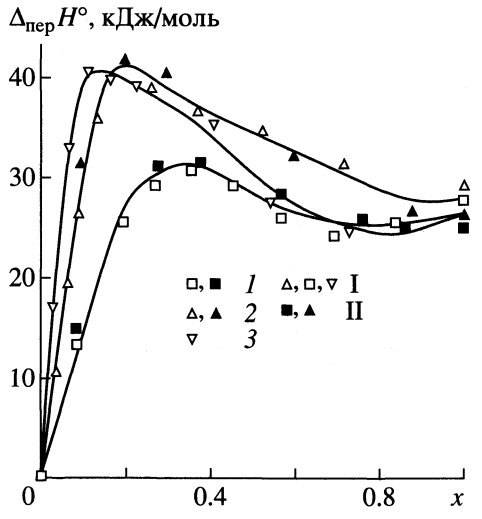


Рис. 1. Энтальпии переноса Bu_4NBr из воды в ее смеси с метанолом (*1*), этанолом (*2*) и пропанолом (*3*); I – данные из [5], II – наши данные; x – мол. доли спирта.

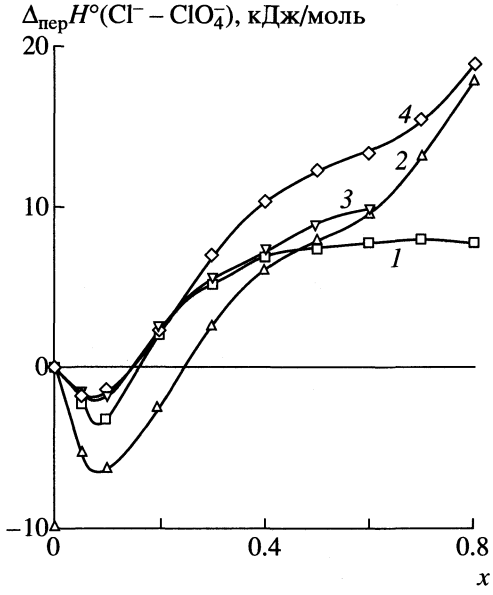


Рис. 2. Разности энтальпий переноса Cl^-- и ClO_4^--ионов из воды в водно-этанольный растворитель, рассчитанные для солей с разными общими катионами: Na^+ (*1*) [20], Cu^{2+} (*2*) [25, 27], Ni^{2+} (*3*) [20, 27] и Co^{2+} (*4*) [26, 27].

алканом [12–15], в соответствии с уравнениями:

$$\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, Bu_4N^+) = \Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, C_nH_{2n+2}), \quad \text{при} \quad V_w(Bu_4N^+) = V_w(C_nH_{2n+2}), \quad V_w(Bu_4N^+) = 177.7 \text{ нм}^3 \text{ [16]}; \tag{1}$$

$$\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, Br^-) = \Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, Bu_4NBr) - \Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, Bu_4N^+). \tag{2}$$

Для водных смесей метанола и этанола (3), пропанола (4) [17]

$$\Delta_{сольв}H°(S, C_nH_{2n+2}) = (1-x)\Delta_pH°(S_1) + x\Delta_pH°(S_2) + 38.2\varphi(1-\varphi), \tag{3}$$

$$\Delta_{сольв}H°(S, C_nH_{2n+2}) = (1-x)\Delta_pH°(S_1) + X\Delta_pH°(S_2) + 38.2\varphi(1-\varphi) - 8.4(\varphi - x), \tag{4}$$

где $\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, i)$ – энтальпия переноса моля ионов (или моля молекул алкана) из растворителя S_1(вода) в смешанный растворитель S; $\Delta_{сольв}H°(S, C_nH_{2n+2})$ – энтальпия сольватации алкана в растворителе S; $\Delta_pH°(S_1)$ и $\Delta_pH°(S_2)$ – энтальпии растворения веществ в растворителе S_1 (воде) и S_2 (спирте); φ – объемная доля спирта в смешанном растворителе; V_w – молярный объем атомно-молекулярной частицы Ван-дер-Ваальса.

Необходимые данные для расчета по (3) и (4) заимствованы из [17], а энтальпийные характеристики растворения электролитов в водных смесях метанола, этанола и пропанола из [5, 6, 18–32]. В расчетах использовали сглаженные зависимости $\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S) = f(x)$ для соответвующих электролитов. В случае хорошего совпадения данных для одного и того же электролита из разных источников проводили совместное их описание (в частности для Bu_4NBr наши данные и [5]). Следует отметить, что для получения индивидуальных характеристик ионов *d*-элементов (Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} и т.д.) необходимо использовать их соли хлорной (или азотной) кислоты, поскольку эти анионы, по крайней мере, в разбавленных растворах, не входят в ближнее окружение комплексных ионов, что нельзя сказать, например, о хлорид-ионах [33]. Видимо поэтому не выполняется метод разности для хлорид-ионов, а также проявляется индивидуальность ионов *d*-элементов на рис. 2.

Выбор иона Bu_4N^+ в качестве ключевого для деления на ионные составляющие вызван следующими причинами. Во-первых, отсутствуют данные по энтальпиям растворения солей с более крупными ТАА-катионами в водных растворах спиртов. Во-вторых, для системы вода–метанол в интервале составов x = 1.0–0.4 мол. доли спирта расчет из данных [16, 34] показывает (рис. 3), что сольватация CH_2-группы относительно метанола, полученная как из алканов, так и из ТАА-солей (Bu_4NBr и Hex_4NBr), близка, что не исключает Bu_4N^+ в качестве модельного иона. А вот в области богатой водой картина не так однозначна. Однако надо иметь в виду, что для алканов в этой об-

ласти составов зависимость основана не на экспериментальных, а на расчетных данных, причем для частиц значительно меньших размеров, чем размеры катионов Bu_4N^+ и Hex_4N^+. Для иона Bu_4N^+, как было показано ранее [16], при переносе из спирта в воду имеет место специфическая составляющая в энтальпийной характеристике этого иона. Показать характер изменения этой составляющей в области составов менее 0.4 мол. доли спирта не представляется возможным [16]. В-третьих (рис. 4), ионные характеристики, полученные на основе Bu_4N^+, дают лучшую корреляцию с кислотно-основными свойствами [35, 36] смешанного растворителя, чем на основе Hex_4N^+. В-четвертых, деление на основе Bu_4N^+ является компромиссным вариантом между делением по Hex_4N^+ и по Ph_4P^+/Ph_4B^-, а в рамках Cs^+/I^--шкалы наблюдается независимость сольватации Br^--иона от концентрации смеси (рис. 5).

Поскольку катионы сольватируются по донорно-акцепторному механизму, а анионы – посредством образования водородных связей с растворителем [2], то подтверждением правильности выбора того или иного метода деления на составляющие может служить взаимосвязь энтальпийных характеристик ионов и параметров сольватирующей способности растворителей. Сольватация катионов должна усиливаться, а анионов – ослабляться в соответствии с увеличением основности (B_{kT}) и уменьшением кислотности (E_T^N) водно-спиртовых растворителей. Таким образом при добавлении к воде метанола (аналогично этанола и пропанола) кислотность [35, 36] смешанного растворителя уменьшается, а основность [36] растет, в соответствии с чем сольватация катиона усиливается, а аниона ослабляется с ростом содержания спирта (рис. 6). Для F^--иона обнаружена хорошая линейная корреляция вида $\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, i) = f(E_T^N - 1.0)$ в водно-спиртовых растворителях (рис. 4 и табл. 3), а с ростом размера аниона (рис. 4) наблюдается отклонение сольватации его от линейности в сторону усиления с ростом содержания метанола в смеси (аналогично для водных смесей этанола и пропанола). Катионы разной природы и зарядности (для многозарядных ионов используется приведенная энтальпийная характеристика к единичному заряду: $\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, i)/z$, где z – заряд катиона) в общем случае образуют совокупность линейных корреляций от основности водных растворов спиртов (табл. 3). Для катионов и фторид-иона эти зависимости хорошо описываются (4) и (5), коэффициенты которых приведены в табл. 3

$$\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, M^+) = b_+ (B_{kT} - 0.19) \qquad (5)$$

$$\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, X^-) = b_- (E_T^N - 1.00), \qquad (6)$$

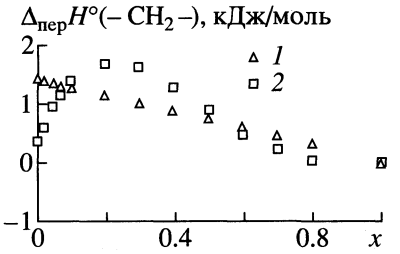


Рис. 3. Энтальпии переноса CH_2-группы алканов (*1*) и катионов ТАА (*2*) ($[\Delta_{пер}H°(Hex_4NBr) - \Delta_{пер}H°(Bu_4NBr)]/8$) из метанола в водно-метанольный растворитель.

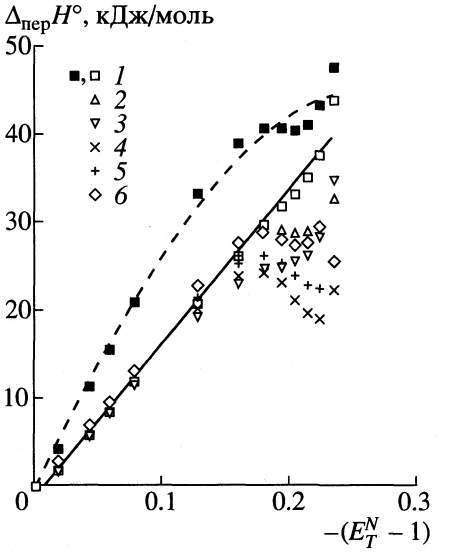


Рис. 4. Зависимости энтальпии переноса ионов F^- (*1*), Cl^- (*2*), Br^- (*3*), I^- (*4*), NO_3^- (*5*) и ClO_4^- (*6*) из воды в ее смеси с метанолом от относительной кислотности смешанного растворителя. Пунктирная линия – моделирование Hex_4N^+, сплошная – Bu_4N^+.

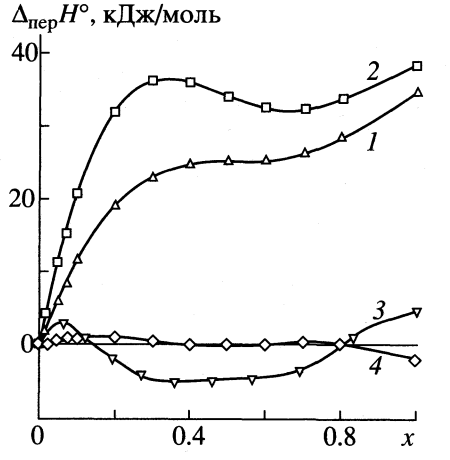


Рис. 5. Энтальпии переноса Br^--иона из воды в водно-метанольный растворитель. Моделирование Bu_4N^+ (*1*) и Hex_4N^+ (*2*), шкала Ph_4P^+/Ph_4B^- (*3*), шкала Cs^+/I^- (*4*).

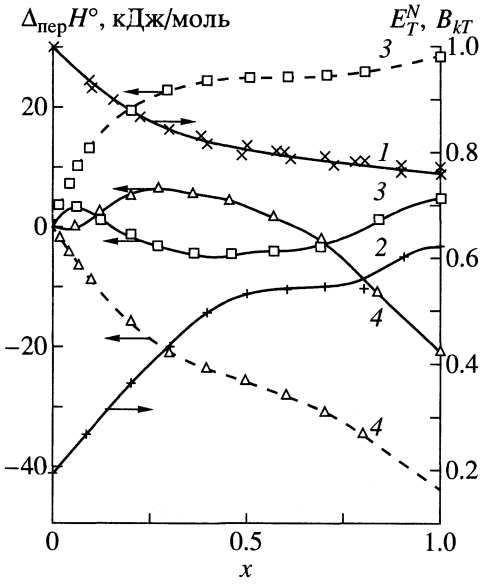


Рис. 6. Кислотность (*1*) и основность (*2*) смеси вода–метанол и энтальпии переноса ионов Br^- (*3*) и Na^+ (*4*) из воды в смешанный растворитель. Сплошная линия – шкала Ph_4P^+/Ph_4B^- [18], пунктирная – шкала, основанная на (8).

откуда следует, что величина коэффициента b_+ является мерой чувствительности катионов к основности растворителей. Она возрастает с ростом заряда иона. Для двухзарядных ионов наблюдается ослабление их чувствительности к основности растворителя при переходе от смеси вода–метанол к смеси вода–этанол. Следует обратить внимание, что в смеси вода–этанол в отличие от смеси вода–метанол линейная зависимость для катионов *d*-элементов не приходит в нулевую точку. Объяснение этому факту пока не найдено, необходимо расширить круг исследуемых смешанных растворителей. Линейная корреляция энтальпий переноса ионов от параметров кислотности и основности смесей охватывает интервал составов для смеси вода–метанол – 0–1.0 мол. доли, вода–этанол 0–1.0 мол. доли и вода–пропанол 0–0.3 мол. доли, что соответствует одинаковому интервалу значений кислотно-основных свойств смешанных растворителей. Примечательно, что общей зависимости от кислотных и основных свойств смешанных растворителей принадлежат водные смеси метанола (x = 0–1.0 мол. доли), этанола (x = = 0–1.0 мол. доли) и пропанола (x = 0–0.3 мол. доли) относительно фторид-иона и однозарядных катионов.

Как видно из табл. 3 коэффициенты (5) и (6) для одних и тех же ионов различаются в водных растворах метанола, этанола и пропанола незначительно, что позволяет их усреднить и использовать для предсказания энтальпий переноса (сольватации) электролитов из воды в водно-спиртовые растворители. В качестве примера в табл. 4 приведены рассчитанные по (7) энтальпии сольватации LiF, которые экспериментально измерить невозможно из-за низкой растворимости электролита в водных растворах спиртов

$$\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, M^+, X^-) = \\ = -98.8(B_{kT} - 0.19) - 158.4(E_T^N - 1.0). \qquad (7)$$

Важное значение (5), (6) состоит также в том, что каждое из них задает новую шкалу индивидуального иона, альтернативную используемой в литературе (Ph_4P^+/Ph_4B^-). При этом необходимо отметить, что новая шкала, задаваемая (5), использует основность растворителя, а (6) – его кислотность. Однако точное соблюдение стехиометрии требует выбора одного из этих уравнений. Мы отдаем предпочтение шкале на основе F^--иона, поскольку, во-первых, коэффициент b_- в меньшей степени зависит от природы растворителя (табл. 3), и, во-вторых, информацию о кислотных свойствах растворителей (E_T^N) получают из прямого эксперимента, используя наиболее чувствительный индикатор–бетаин Димрота, в отличие от основных свойств (B_{kT}). Таким образом, задавая энтальпию переноса фторид-иона (8), энтальпии переноса других ионов можно рассчитать из соответствующих экспериментальных данных

$$\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, F^-) = -158.4(E_T^N - 1.00). \qquad (8)$$

В качестве примера для смеси вода–метанол на рис. 6 представлены зависимости рассчитанных таким образом ионных характеристик (для водных растворов этанола и пропанола они аналогичны). Эти зависимости сопоставлены с поведением ионных характеристик, полученных в рамках альтернативной шкалы Ph_4P^+/Ph_4B^-, широко используемой в литературе. Обращает на себя внимание некоторое усиление сольватации иона Br^- и незначительное ослабление сольватации иона Na^+ при x = 0.05–0.6 мол. доли метанола (при x = 0.05 – 0.1 мол. доли этанола и при x = 0.02–0.07 мол. доли пропанола) в шкале Ph_4P^+/Ph_4B^-. Трудно найти физически обоснованное объяснение такому изменению энтальпийных характеристик ионов. Не ясны причины появления экстремумов при x = 0.05–0.1 мол. доли спирта. Единственное объяснение – некорректность шкалы Ph_4P^+/Ph_4B^-. Указанных недостатков не имеет шкала, полученная нами в настоящей работе (7). Эта шкала позволяет с единых позиций и непротиворечиво объяснить поведение индивидуальных ионов в водно-органических смесях.

Таблица 3. Коэффициенты (5) и (6) для смесей воды с метанолом, этанолом и пропанолом

Ионы	$-b$	s_f, кДж/моль	r^2	N	Δc
		вода–метанол			
Li^+	100.2 ± 2.4	2.2	0.978	13	0–1.0
Na^+	88.4 ± 2.3	1.9	0.978	12	0–0.8
Cs^+	92.8 ± 2.2	2.1	0.979	13	0–1.0
NH_4^+	98.6 ± 2.4	2.3	0.977	13	0–1.0
Ca^{2+}/Z	112.5 ± 2.0	1.8	0.988	13	0–1.0
Ni^{2+}/Z	125.0 ± 3.0	2.8	0.978	13	0–1.0
Co^{2+}/Z	120.1 ± 2.2	2.0	0.989	13	0–1.0
La^{3+}/Z	94.7 ± 2.2	1.9	0.980	12	0–0.8
F^-	162.2 ± 2.9	1.6	0.987	13	0–1.0
		вода–этанол			
Li^+	97.8 ± 2.7	3.5	0.965	13	0–1.0
Na^+	86.9 ± 2.4	3.1	0.966	13	0–1.0
Cs^+	93.0 ± 2.3	3.0	0.971	13	0–1.0
NH_4^+	103.8 ± 2.5	3.3	0.972	13	0–1.0
Ca^{2+}/Z	103.7 ± 2.5	2.9	0.977	12	0–0.8
Ni^{2+}/Z*	92.9 ± 4.5	4.1	0.926	10	0–0.6
Co^{2+}/Z*	99.8 ± 2.9	3.4	0.963	12	0–0.8
Cu^{2+}/Z	76.4 ± 1.8	2.1	0.979	12	0–0.8
Cd^{2+}/Z	102.6 ± 2.2	2.6	0.983	12	0–0.8
F^-	154.9 ± 2.2	1.9	0.990	13	0–1.0
		вода–пропанол			
Na^+	93.8 ± 1.2	0.9	0.996	7	0–0.3
Cs^+	98.1 ± 2.0	1.6	0.990	7	0–0.3
Et_4N^+	81.6 ± 2.5	1.9	0.978	7	0–0.3
F^-	159.1 ± 3.1	1.7	0.991	7	0–0.3
		средние значения			
Li^+	98.8 ± 1.8	2.9	0.971	26	0–1.0 (1.0)
Na^+	87.7 ± 1.6	2.6	0.962	29	0–0.8 (1.0; 0.3)
Cs^+	94.1 ± 1.4	2.4	0.977	33	0–1.0 (1.0; 0.3)
NH_4^+	102.2 ± 1.8	2.8	0.975	26	0–1.0 (1.0)
F^-	158.4 ± 1.7	2.0	0.987	33	0–1.0 (1.0; 0.3)

Обозначения: s_f – стандартное отклонение, r^2 – квадрат коэффициента корреляции, N – число точек, Δc – интервал составов, мол. доли спирта. Для некоторых ионов d-элементов в смеси вода–этанол корреляция улучшается с учетом свободного члена: $\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, Ni^{2+}/Z) = -4.5–80.6 \pm 5.7$, $s_f = 3.2$, $r^2 = 0.956$; $\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, Co^{2+}/Z) = -4.0–89.9 \pm 4.0$, $s_f = 2.6$, $r^2 = 0.979$.

На примере системы вода–этанол рассмотрим применимость предлагаемого метода деления и шкалы Ph_4P^+/Ph_4B (рис. 7) для процесса образования комплекса $[Cu(NH_3)]^{2+}$ [25]. Расчетной величиной является энтальпия переноса комплексного иона ($\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, [ML_n]^{2+})$) из воды в смешанный растворитель, которая получается строго из термохимического цикла по уравнению.

$$\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, [ML_n]^{2+}) = \Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, M^{2+}) + n\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, L) + \Delta_{пер}H_г^\circ(S_1 \longrightarrow S). \quad (9)$$

где n – число лигандов в комплексном ионе. Энтальпия переноса комплексообразующего иона ($\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, M^{2+})$) рассчитывается на основе

Таблица 4. Предсказанные значения энтальпий сольватации LiF в водных смесях метанола, этанола и пропанола ($-\Delta H_{сольв}$, кДж/моль)

x	I	II	I	II	I
	Вода–метанол		Вода–этанол		Вода–пропанол
0.00	1028	1028	1028	1028	1028
0.02	1026	1028	1025	1028	1027
0.05	1025	1028	1022	1027	1024
0.07	1024	1027	1021	1026	1023
0.10	1024	1027	1020	1024	1022
0.20	1024	1028	1020	1021	1023
0.30	1027	1028	1023	1022	1024
0.40	1029	1028	1024	1023	1024
0.50	1031	1028	1024	1025	1024
0.60	1031	1028	1024	1025	1025
0.70	1030	1027	1024	1026	1027
0.80	1029	1028	1026	1027	1027
1.00	1034	1032	1030	1030	1033

Обозначения: I - расчет по (6); II - по методу разности, $\Delta_{реш}H°(LiF) = 1032.7$ [2], $\Delta_{p}H°(S_1, LiF) = 4.45$ кДж/моль [37].

экспериментально полученной величины для стехиометрической смеси ионов с последующим делением на ионные составляющие в рамках того или иного метода деления. Энтальпии переноса лиганда ($\Delta_{пер}H°(S_1 \longrightarrow S, L)$) и реакции ($\Delta_{пер}H_r^\circ(S_1 \longrightarrow S)$) измеряют экспериментально.

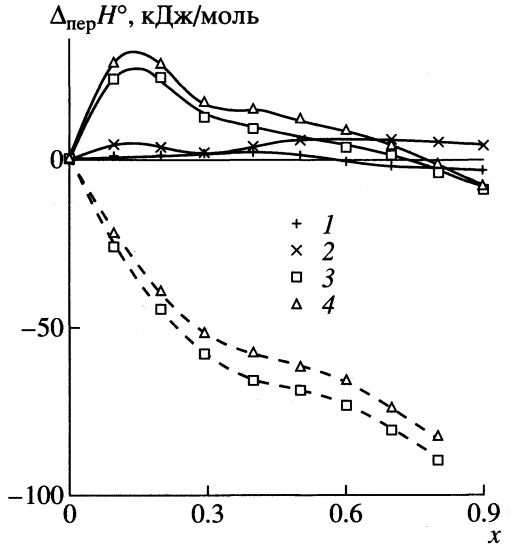


Рис. 7. Энтальпии переноса реакции $\{Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)]^{2+}\}$ (*1*), лиганда NH_3 (*2*), иона комплексообразователя Cu^{2+} (*3*) и комплексного иона $[Cu(NH_3)]^{2+}$ (*4*) из воды в ее смесь с этанолом. Сплошная линия – шкала Ph_4P_+/Ph_4B^- [20], пунктирная – шкала, основанная на (7).

Главное отличие зависимостей (рис. 7) заключается в том, что в нашей шкале энтальпии переноса как Cu^{2+}, так и $[Cu(NH_3)]^{2+}$ имеют более значительные экзотермичные значения, отсутствует максимум эндотермичности в области 0–0.2 мол. доли спирта, хотя тенденция в изменении сольватации этих ионов с ростом концентрации спирта сохраняется. Отмеченные закономерности сохраняются и в смеси вода–метанол, и для других комплексов, отличающихся по числу, природе лигандов и природе комплексообразователя.

Таким образом, наличие корреляций энтальпий переноса ионов с кислотно-основными свойствами бинарных растворов согласуется с донорно-акцепторным механизмом взаимодействий ион–растворитель, подтверждает правильность метода получения энтальпийных характеристик индивидуального иона, основанного на моделировании органического катиона соответствующим алканом, позволяет предсказывать энтальпии сольватации (переноса) солей, а также получать ионные характеристики на основе нового подхода, учитывающего кислотно-основные свойства смешанного растворителя и глубже понять природу комплексообразования в растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Манин Н.Г., Курбанов И.Б., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 470.
2. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. М.: Химия, 1984. 272 с.
3. *Markus Y., Kamlet M.J., Taft R.W.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 12. P. 3613.
4. *Boou M., Somsen G.* // Electrochim. acta. 1983. V. 28. № 12. P. 1889.
5. *Carthy G., Feakins D., Waghorne W.E.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1991 . V. 87. № 1. P. 87.
6. *Манин Н.Г.* Дис. ... канд. хим. наук, Иваново: ИХТИ, 1991. 134 с.
7. Water. A Comprehensive Tretise. / Ed. by F. Franks. N.Y.: Plenum Press Co., 1973, V. 3. P. 81.
8. *Costagnolo M., Sacco A., Petrella G.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1981 . V. 77. № 1. P. 9.
9. *Shin C., Criss C.M.* // J. Solut. Chem. 1978. V. 7. № 3. P. 205.
10. *Krishnan C.V., Friedman H.L.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 23. P. 3606.
11. *Колкер А.М.* Дис. ... докт. хим. наук, Иваново: ИХНР РАН, 1989. 447 с.
12. *Королев В.П.* // Журн. общ. химии. 1994. Т. 65. Вып. 1. С. 12.
13. *Королев В.П., Крестов Г.А.* // Там же. 1995. Т. 65. Вып. 2. С. 185.
14. *Манин Н.Г., Королев В.П., Крестов Г.А.* // Там же. 1991. Т. 61. Вып. 6. С. 1301.
15. *Крестов Г.А., Королев В.П., Вандышев В.Н.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. Вып. 1. С. 132.

16. *Манин Н.Г., Лапшина Т.А., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1351.
17. *Королев В.П.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. Вып. 5. С. 770.
18. *Abraham M.H., Hill T., Ling H.C., Schulz R.A., Watt R.A.C.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1984. V. 80. № 2. P. 489.
19. *Керн А.П., Бондарев Н.В., Александров В.В., Цурко Е.Н.* // Науч. тр. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 1991. С. 18.
20. *Невский А.В.* Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, ИХТИ. 1984. 231с.
21. *Воробьев А.Ф., Перелыгин Б.Т., Бывальцев Ю.А.* // Науч. тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1989. Вып. 111. С. 3.
22. *Carthy G., Feakins D., Waghorne W.E.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1987 . V. 83. № 3. P. 2585.
23. *Воробьев А.Ф., Соломатина Н.А., Ямин Чжан, Молокова Л.Ф.* // Науч. тр. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 1991. С. 11.
24. *Jozwiak M., Nowicka B., Taniewska-Osinska S.* // Thermochim. Acta. 1991. V. 190. P. 319.
25. *Михеев С.В.* Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, ИХТИ. 1996. 153 с.
26. *Kamienska-Piotrowicz E., Inerowicz H., Mecik M.* // Thermochim. Acta. 1993. V. 228. P. 23.
27. *Bobtelsky M., Larisch R.D.* // J. Chem. Soc. 1950. P. 3612.
28. *Шорманов В.А., Шарнин В.А., Леденков С.Ф.* // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 5. С. 877.
29. *Taniewska-Osinska S. Barczynska J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1984. V. 80. № 6. P. 1409.
30. *Blandamer M.J., Burgess J., Kigowski J.* // Inorg. chim. acta. 1982. V. 58. P. 155.
31. *Манин Н.Г., Королев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 8. С. 1337.
32. *Карягин Ю.С., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Тез. докл. XIV Всес. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. Иваново, 1981. Ч. 1. С. 87.
33. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967. 246 с.
34. *Королев В.П.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. Вып. 2. С. 225.
35. *Skwierczynski R.D., Connors K.A.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1994. P. 467.
36. *Krygowski T.M., Wrona P.K., Zielkowska U., Reichardt C.* // Tetrahedron. 1985. V. 41. № 20. P. 4519.
37. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. Т. 4. Кн. 1. / Под ред. Л.В. Гурвича, И.В. Вейц, В.А. Медведева и др. М.: Наука, 1982. С. 623.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 254–259

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.64:532.135

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ В СМЕСЯХ С ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2002 г. В. А. Жорин*, М. Р. Киселев, В. И. Ролдугин****

Российская академия наук
**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва*
***Институт физической химии, Москва*

Поступила в редакцию 27.12.2000 г.

Для ряда порошков оксидов металлов получены барические зависимости проводимости и диэлектрической проницаемости в диапазоне до 6 ГПа. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовали смеси полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с оксидами металлов после пластического деформирования под давлением 2 ГПа. Отмечено, что после обработки под давлением в смесевых образцах формировалось метастабильное состояние, для которого характерно наличие на термограммах бимодального пика плавления ПЭВП с энтальпиями 200–280 Дж/г и широкого эндотермического пика в диапазоне 20–100°С с энтальпией 100–200 Дж/г.

Свежеобразованная поверхность твердого тела обладает целым рядом необычных свойств. Одним из наиболее существенных из них является ее повышенная химическая активность. Для нее характерно наличие атомов и молекул в необычном координационном состоянии. Еще более необычные состояния атомов и молекул могут возникать при соприкосновении свежеобразованных поверхностей разнородных по своей химической природе твердых тел.

Одним из эффективных способов создать свежеобразованную поверхность и обеспечить плотный контакт между частицами разнородных фаз является пластическое деформирование порошкообразных смесей под высоким давлением. Как было установлено в [1], в смесевых образцах металл–металл, металл–молекулярный кристалл в процессе пластического деформирования под давлением накопление структурных дефектов в каждой из фаз идет более интенсивно, чем в индивидуальных веществах, подвергаемых аналогичной обработке.

При пластическом деформировании под высоким давлением в смесевых образцах протекают процессы перестройки не только на решеточном уровне, но и в электронной подсистеме твердых тел. Так, в процессе пластического течения под давлением металлополимерных смесей их проводимость резко возрастает [2] и возможно возникновение так называемых деформационных токов [3]. Добавки полимера (полиэтилена) в реакционноспособные мономеры могут как ускорять, так и замедлять химические превращения, протекающие при пластическом течении под давлением [4, 5]. Небольшие добавки второго компонента могут резко изменить характер пластического течения полимеров при высоком давлении [6].

Обработка индивидуальных полимеров под высоким давлением сопровождается деструкцией [7, 8] и разрушением кристаллической фазы вплоть до образования рентгеноаморфного состояния [9, 10]. В то же время в [11] было установлено, что в полиэтилене высокой плотности (ПЭВП) после пластического течения под давлением энтальпия плавления возрастала на 50%. Если же обработке под давлением подвергали смеси ПЭВП с 15–20%-ми добавками полиэтилена низкой плотности или полипропилена, то увеличение энтальпии могло достигать 70%.

Одним из способов изменить электрофизические условия, в которых находится полимер в процессе обработки под давлением, является введение в образец таких компонентов, которые сами претерпевают существенные изменения под действием высокого давления. В этом смысле одним из перспективных объектов являются оксиды металлов: пластические деформации в таких соединениях, как правило, идут по плоскостям спайности, обнажая слои ионов с разноименными зарядами.

В [12] исследовали поведение смесей порфирина с солями и оксидами металлов в условиях пластического течения под давлением и установили, что в таких условиях происходит образование металлокомплексов порфиринов; при этом глубина превращения достигала 90–95%. Полученные результаты свидетельствуют о диссоциации оксидов и солей в процессе обработки под давлением.

В данной работе проведено исследование электрофизических свойств (диэлектрической прони-

цаемости и проводимости) оксидов различных металлов под высоким давлением, а также структурных особенностей смесей ПЭВП с оксидами, формируемых при пластическом деформировании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрофизические характеристики оксидов металлов при одноосном сжатии на аппарате типа наковален Бриджмена проводили при давлениях до 6 ГПа и температуре ≈20°C с помощью моста переменного тока ВМ-484 (Tesla) на частоте 1.6 кГц. Диэлектрическая проницаемость находилась по данным измерения емкости системы наковальни/прослойка из порошка. Точность измерения электрофизических параметров была не хуже 10%. Исходные смеси порошкообразных компонентов готовили перемешиванием в ступке. Обработку под давлением 2 ГПа проводили при температуре ≈20°C на наковальнях из стали ХВГ; угол поворота наковален составлял 600°. Анализ смесевых образцов после обработки под давлением проводили методом ДСК на микрокалориметре МАС ДСМ-2М; масса образцов составляла 50 мг; скорость нагрева – 8 К/мин. Точность определения интегральных тепловых характеристик была не хуже 5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все выбранные для исследования оксиды можно условно разделить на два типа (соответственно I и II): к первому можно отнести вещества, у которых электрофизические характеристики (проводимость и диэлектрическая проницаемость) монотонно возрастают с увеличением давления (рис. 1); ко второму типу относятся соединения, у которых барические зависимости электрофизических характеристик имеют экстремальный характер (рис. 2–4). В таблице перечислены исследованные оксиды металлов и приведены коэффициенты максимального увеличения электрофизических параметров при воздействии высокого давления. Как видно из полученных результатов, воздействие давления в ряде случаев приводит к очень сильному увеличению как проводимости образцов, так и их диэлектрической проницаемости.

В случае низкомолекулярных органических соединений и полиолефинов, в которых нет собственных носителей зарядов, а проводимость определяется наличием примесей, воздействие давления приводит к снижению проводимости; при этом измеряемая диэлектрическая проницаемость образцов возрастала в два–три раза в диапазоне давлений до 4 ГПа [11]. В случае металлокомплексов фталоцианинов и порфиринов воздействие высокого давления приводило к сильному увеличению (в 10^5–10^6 раз) их проводимости [13]. Но в обоих

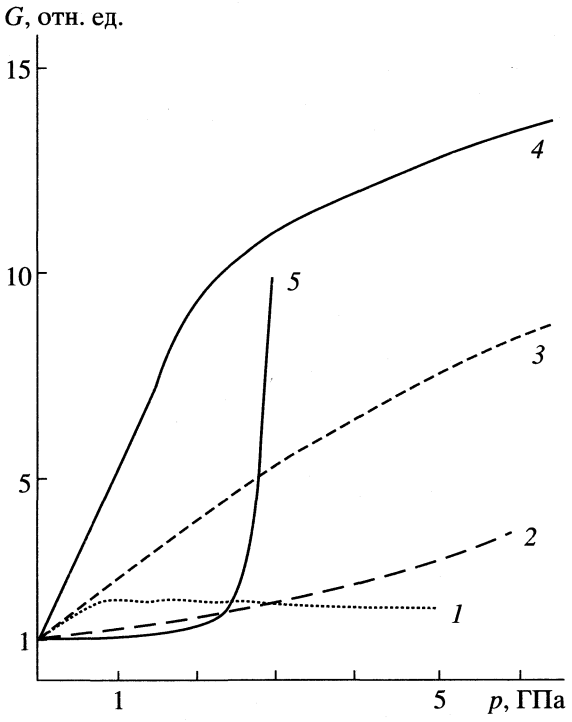


Рис. 1. Зависимости проводимости G от давления p для: *1* – Cr_2O_3, *2* – Fe_2O_3, *3* – TiO_2, *4* – ZnO, *5* – HgO.

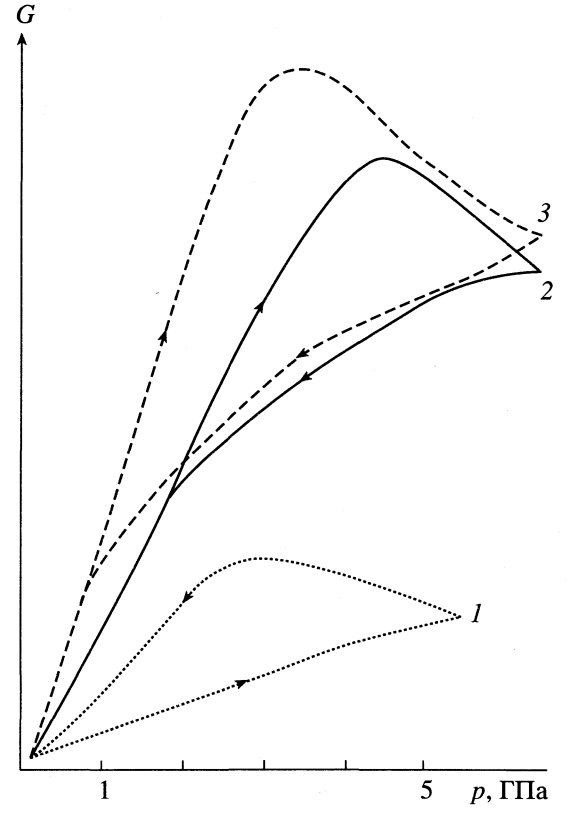


Рис. 2. Зависимости проводимости G от давления p при нагружении и снятии нагрузки для: *1* – BaO, *2* – SiO_2, *3* – BeO.

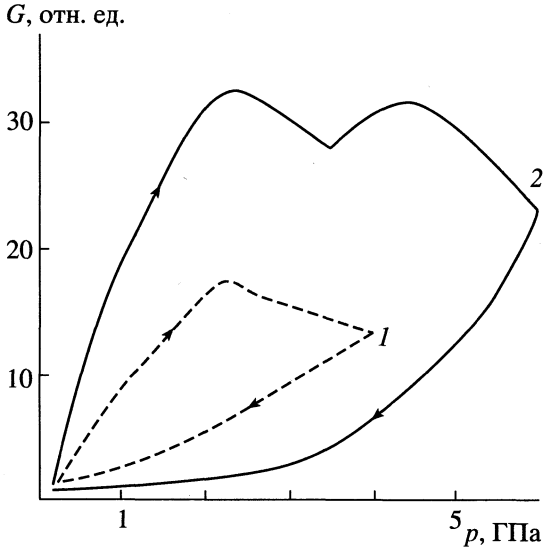


Рис. 3. Зависимости проводимости G от давления p при нагружении и снятии нагрузки для: *1* – Bi_2O_3, *2* – CaO.

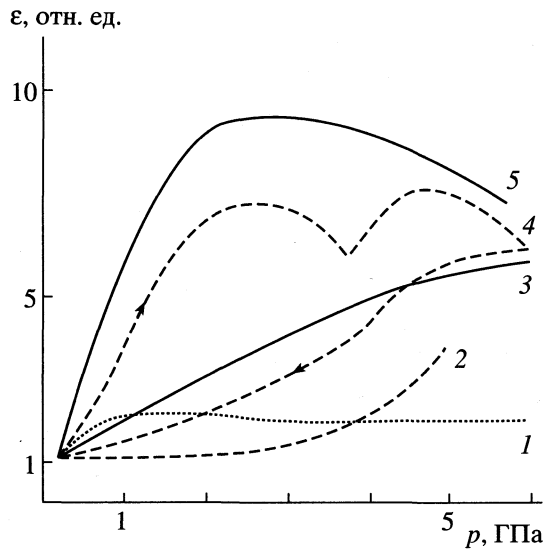


Рис. 4. Зависимости емкости образцов ε от давления p при нагружении и снятии нагрузки для: *1* – Cr_2O_3, *2* – HgO, *3* – SiO_2, *4* – CaO, *5* – MgO.

случаях зависимости и проводимости, и диэлектрической проницаемости от давления были монотонно возрастающими. Экстремальный характер барических зависимостей проводимости наблюдали в пентаэритрите и ферроцене [14]. Такое поведение веществ под действием высокого давления связывали с протеканием фазовых переходов, влияющих на состояние электронной подсистемы. В этом случае аномальное поведение веществ коррелировало с данными рентгеноструктурного анализа, а также с результатами измерения зависимости напряжения течения от давления.

Относительное изменение проводимости ΔG и диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon$ оксидов под действием высокого давления, температуры и энтальпии плавления ΔH полиэтиленов высокой плотности в смесях с оксидами

Оксид	Тип вещества	ΔG	$\Delta\varepsilon$	t_1, °C	t_2, °C	ΔH, Дж/г
BeO	II	120	120	114	123	150
MgO	II	40	10	117	125	200
Al_2O_3	I	3	6	118	128	180–190
SiO_2	II	50	10	116	125	260–270
CaO	II	30	8	118	126	150–160
TiO_2	I	9	7	113	120	150
MnO_2				113	122	
Fe_2O_3	I	4	4	113	119	190–200
NiO	I	3	4	118	126	190–200
CuO				120	126	280
ZnO	I	14	7	120	127	160
GeO				113	122	160
Y_2O_3	I	19	37	115	122	150
MoO						
BaO	I	17	26	118	125	180–190
NdO				109	116	150
Bi_2O_3	I	18	6	118	125	190–200
Cr_2O_3	I	2	2			
HgO	I	10	2			

В случае оксидов, которые были отнесены к веществам II типа, то есть имеющим барические зависимости приводимости экстремального типа, также можно с уверенностью предполагать протекание в них интенсивных перестроек в электронной подсистеме твердого тела. Единственным объектом из исследованных в данной работе, у которого на барических зависимостях проводимости и емкости удалось зарегистрировать два максимума, является CaO.

В случае веществ I типа на барических зависимостях проводимости и диэлектрической проницаемости образцов гистерезис не наблюдали. Хотя зависимости, полученные при увеличении давления, лежали выше, чем зависимости, снятые при снижении давления, это различие было невелико. В случае веществ, которые были отнесены ко II типу, гистерезис был выражен очень четко. В [15] было установлено, что в органических соединениях, обладающих примесной проводимостью, во время пластического деформирования под давлением проводимость возрастала в 1.5–2 раза, а после прекращения деформирования возвращалась практически к тому же значению, что было в образцах до начала деформирования.

В случае оксидов при сдвиговом деформировании под давлением происходило резкое увеличение (на несколько порядков) проводимости; при этом из-за нестабильной работы измерительного моста для этого режима ее определить не удалось. Таким образом, во время пластического деформирования смесей ПЭВП с окислами металлов полимерные цепи будут находиться в контакте с сильно неравновесными поверхностями частиц оксидов. Такое состояние дисперсной системы возможно реализовать только в условиях данного эксперимента. В этой связи можно было априори ожидать существенного изменения поведения цепей ПЭВП, находящихся в столь необычном окружении.

На термограмме исходного ПЭВП присутствует узкий одиночный эндотермический пик с максимумом при 130°C и энтальпией плавления 130 Дж/г. Согласно [11], после пластического деформирования под давлением 2 ГПа энтальпия плавления в ПЭВП может возрасти до 160–180 Дж/г. В этой работе такое увеличение энтальпии плавления связывали с перестройкой аморфной фазы в результате деформирования.

На термограммах смесей ПЭВП с 80%-ным содержанием оксидов металлов присутствовал двойной пик в температурной области плавления ПЭВП. Для большей части смесей интенсивность пика, лежащего при более низкой температуре, была выше, чем для пика при более высокой температуре (рис. 5).

Для смесей с Al_2O_3, GeO, MnO соотношение интенсивностей пиков было противоположным. Расположение пиков на температурной шкале и

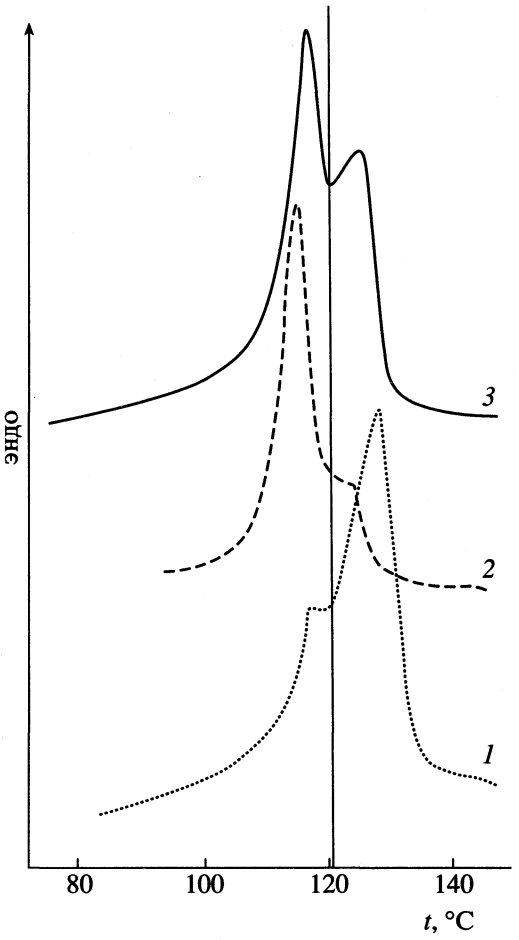


Рис. 5. Участки термограмм смесей ПЭВП с 80%-ным содержанием: *1* – Al_2O_3, *2* – Y_2O_3, *3* – SiO_2.

суммарные энтальпии процесса плавления ПЭВП в смесях с различными оксидами приведены в таблице. Как видно из приведенных данных, оба пика лежат ниже $t_{пл}$ исходного ПЭВП. При этом максимальное смещение низкотемпературного пика в сторону низких температур составляет 21°C, а среднее – 16°C. Максимальное смещение высокотемпературного пика составляет 14°C, а среднее – 7°C. При этом следует отметить, что расстояние между пиками изменяется мало – всего 7–10°C.

Как уже отмечалось выше, энтальпия плавления ПЭВП после пластического деформирования достигает 160 Дж/г, а в смесях с 80%-ми полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) или полипропилена (ПП) уменьшается до 70 Дж/г. В этой связи энтальпии плавления ПЭВП в смесях с оксидами металлов выглядят очень большими: в семи смесях суммарная энтальпия плавления двойных пиков – 160 Дж/г, в шести смесях – 200 Дж/г, а в двух смесях превышает 250 Дж/г. Отметим, что энтальпия плавления на 100% кристаллического ПЭВП составила бы 280–300 Дж/г. Наряду с опи-

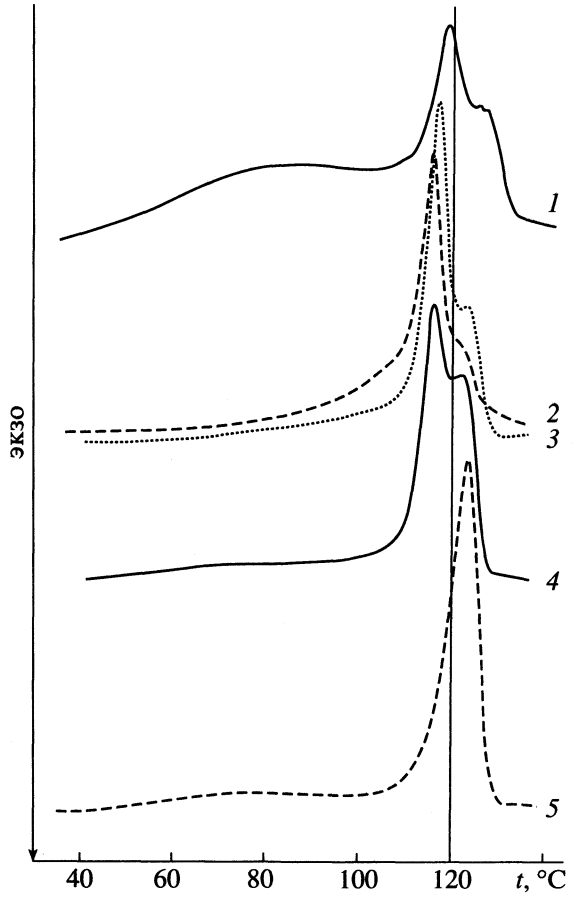


Рис. 6. Термограммы смесей ПЭВП с различным содержанием CuO: *1* – 90, *2* – 80, *3* – 60, *4* – 40, *5* – 20%.

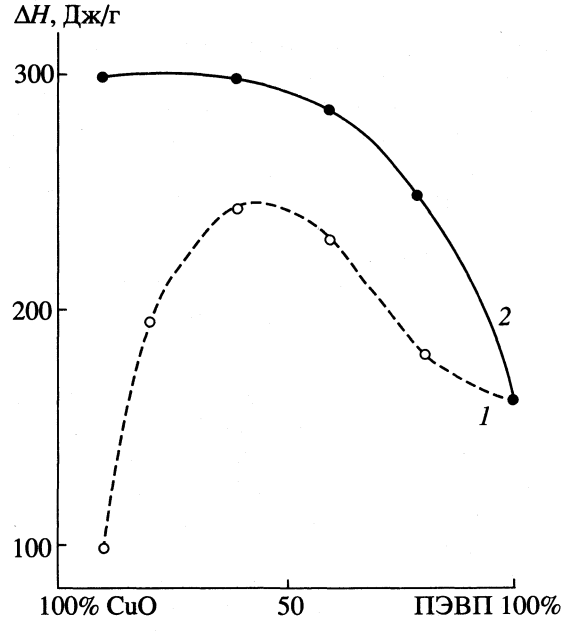


Рис. 7. Зависимости энтальпии (ΔH) плавления ПЭВП (*1*) и общего теплового эффекта в смесях ПЭВП–CuO (*2*) от соотношения компонентов смеси.

санными изменениями на термограммах смесей ПЭВП с различными оксидами металлов часто регистрировали широкие эндотермические пики в области температур 20–90°C с энтальпиями 80–90 Дж/г.

Смеси ПЭВП с 80%-ным содержанием CaO были обработаны под давлением на наковальнях из каленой стали ХВГ, когда наковальни были заземлены или изолированы, а также на заземленных наковальнях, но сделанных из твердого сплава ВК6. Оказалось, что такие изменения условий проведения экспериментов под давлением сказались на величине энтальпии плавления ПЭВП: она составила соответственно 160, 140 и 160 Дж/г. При этом положение пиков на температурной шкале практически не изменилось. Интенсивность низкотемпературных пиков оставалась неизменной, но в образцах, обработанных на наковальнях из твердого сплава ВК6, максимум низкотемпературного пика смещался с 65 до 90°C.

Для смесей ПЭВП с CuO были получены концентрационные зависимости термограмм (рис. 6), которые свидетельствовали о том, что форма термограмм претерпевает существенные изменения с изменением содержания CuO. Полученные результаты позволили проследить динамику изменения тепловых эффектов в смесях ПЭВП с CuO, оксидом, в присутствии которого ПЭВП демонстрирует максимальный тепловой эффект после пластического деформирования под высоким давлением (рис. 6).

На термограмме смеси ПЭВП с 90%-ным содержанием CuO четко проявляются две температурные области сильных эндотермических процессов: 40–100°C и 100–140°C. Поглощение энергии в высокотемпературной области связано с плавлением кристаллов ПЭВП и описывается бимодальным пиком. По мере увеличения содержания CuO в смесях интенсивность высокотемпературного пика возрастает, и при 20%-ном содержании оксида на термограмме остается только высокотемпературный пик. При этом полное исчезновение низкотемпературного пика происходит в диапазоне концентраций 20–40% CuO.

На основе полученных термограмм были рассчитаны энтальпии плавления ПЭВП в различных смесях и суммарный тепловой эффект в диапазоне температур 40–140°C. Результаты расчетов представлены на рис. 7, из которого видно, что суммарный тепловой эффект монотонно уменьшается с понижением содержания CuO в смеси. Зависимость энтальпии плавления ПЭВП от соотношения компонентов в смеси имеет экстремальный характер с максимумом при 40–60% содержании CuO.

Описанные особенности термограмм смесей ПЭВП с различными оксидами являются метастабильными: их можно наблюдать только при

первом нагревании образцов, прошедших обработку под высоким давлением. После нагревания образцов до температур 140–150°C на термограммах удавалось зарегистрировать только одиночный довольно узкий пик, соответствующий плавлению ПЭВП с максимумом при 120–150°C и энтальпией 110–140 Дж/г.

Таким образом, в результате пластического деформирования под высоким давлением смесей ПЭВП с различными оксидами в полимере формируется метастабильная структура, для которой характерно аномально высокое значение энтальпии плавления, при этом процесс плавления полимера описывается бимодальным пиком, что, возможно, отражает существование центров кристаллизации в образцах двух типов, характеризующихся различными электронными состояниями.

Присутствие на термограммах широкого эндотермического пика в области температур 20–100°C может быть связано как с формированием в ПЭВП сверхмелких кристаллитов, так и с интенсивным межмолекулярным взаимодействием на границе раздела полимер–оксид.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00–03–33099).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопян Н.С.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 144.
2. *Ениколопян Н.С., Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А.* // Там же. 1981. Т. 258. № 6. С. 1400.
3. *Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Ениколопян Н.С.* // Там же. 1986. Т. 287. № 5. С. 1154.
4. *Жорин В.А., Ениколопян Н.С.* // Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27Б. № 3. С. 202.
5. *Жорин В.А., Свистунов В.А., Зеленецкий А.Н., Решетников И.С.* // Там же. 1999. Т. 41А. № 2. С. 226.
6. *Жорин В.А., Ениколопян Н.С.* // Там же. 1985. Т. 27Б. № 3. С. 205.
7. *Крючков А.Н., Жорин В.А., Лалаян С.С. и др.* // Там же. 1982. Т. 24А. № 1. С. 184.
8. *Белуза Я.М., Жорин В.А., Иванов В.В. и др.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 6. С. 1394.
9. *Жорин В.А., Киссин Ю.В., Фридман Н.М., Ениколопян Н.С.* // Там же. 1977. Т. 232. № 1. С. 118.
10. *Жорин В.А., Марченко Г.Н., Жбанков Р.Г. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28Б. № 9. С. 712.
11. *Жорин В.А., Свистунов В.С., Зеленецкий А.Н. и др.* // Там же. 1999. Т. 41А. № 4. С. 687.
12. *Жорин В.А., Никифоров Г.А., Христюк А.Л., Ениколопян Н.С.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 3. С. 650.
13. *Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Ениколопян Н.С.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 2. С. 449.
14. *Жорин В.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 1994. Т. 36А. № 4. С. 559.
15. *Жорин В.А., Максимычев А.В., Пономаренко А.Т., Ениколопян Н.С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 10. С. 2256.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 260–264

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 536.7:532.783

ВЯЗКОСТЬ 3β-*н*-АЛКИЛОКСИКАРБОНИЛОКСИХОЛЕСТЕНОВ-5 И СТАТИСТИЧЕСКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПЕРЕХОДА ХОЛЕСТЕРИК–ИЗОТРОПНАЯ ЖИДКОСТЬ

© 2002 г. С. А. Сырбу, Р. Ю. Голованов, В. И. Клопов

Ивановский государственный университет

Поступила в редакцию 06.02.2001 г.

Экспериментально получены температурные зависимости вязкости семи гомологов 3β-*н*-алкилоксикарбонилоксихолестенов-5 (n = 2–6, 8, 9). Вычислены энергии активации вязкого течения в холестерической и изотропно-жидкой фазах. Разработанный ранее для нематиков статистическо-термодинамический подход к изучению жидкокристаллических систем распространен на жидкие кристаллы холестестерического типа. Рассчитаны различные физико-химические характеристики макроскопических равновесных состояний этих систем. Проведен анализ состава фаз, смещения равновесий холестерик – изотропная жидкость в зависимости от числа атомов углерода в терминальном алкилоксидном заместителе, а также конформационных изменений при фазовом переходе. Выявлены особенности изученных холестериков по сравнению с нематическими жидкими кристаллами.

Свойства течения холестерических жидких кристаллов (ЖК) в капилляре отличаются от этих свойств нематиков. Вязкость их возрастает в ~10^6 раз, когда градиент скорости падает до очень низкого значения [1]. Одна из трудностей интерпретации неньютоновского поведения состоит в неопределенности ориентации, вносимой стенками капилляра, которой не так легко управлять, как в случае нематика. При наблюдениях под микроскопом [2] выяснилось, что винтовые оси ориентировались в капилляре радиально, так что холестерические слои сворачивались, образуя коаксиальные цилиндры. Тем самым направление потока в каждой точке было перпендикулярно оси спирали. В то же время по данным оптических наблюдений Лемана [3] происходит вращение структуры внутри препарата, что объясняется теорией Лесли [4]: вращается директор вокруг оси *OZ* (оси спирали) с угловой скоростью ω. Хельфрих [5] предложил простой физический механизм (которому он дал название "просачивание") для объяснения высокой величины кажущейся вязкости при низких скоростях сдвига. Он предположил, что вдоль оси спирали существует течение, причем сама винтовая структура остается неподвижной вследствие эффекта сцепления со стенками. В этой геометрии эксперимента существует слабая зависимость вязкости от градиента скорости и от шага спирали, но существенно то, что кажущаяся вязкость имеет приблизительно тот же порядок величины, что и для нематика даже при низких градиентах скорости [1, 6].

Холестерические ЖК можно рассматривать как молекулярные и супрамолекулярные образования или как систему многих частиц. Для изучения таких систем весьма перспективным, на наш взгляд, является применение статистическо-термодинамического метода, разработанного [7, 8] для нематиков. Распространение этого метода на холестерические ЖК (эфиры холестерина) тем более оправдано, что стерически [6, 9] и термодинамически [10] они весьма схожи с нематиками. Данный метод позволяет количественно оценить состав холестерической и изотропно-жидкой фаз, конформационные изменения молекул при фазовом переходе холестерик – изотропная жидкость, а также время релаксации равновесных подсистем.

Цель данной работы – статистическо-термодинамическое исследование 3β-*н*-алкилоксикарбонилоксихолестенов-5 в области температур холестерико-изотропного фазового перехода. Исходя из изложенного, целесообразно измеренную нами динамическую вязкость и все вычисленные на ее основе статистическо-термодинамические характеристики рассматривать как "кажущиеся" величины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучены семь гомологов 3β-*н*-алкилоксикарбонилоксихолестенов-5 (будем называть алкилхолестерилкарбонаты) с n = 2–6, 8, 9 (C_2–C_6, C_8, C_9):

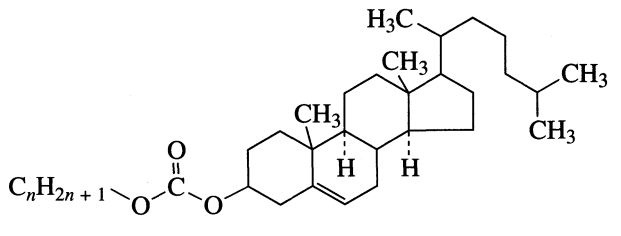


Таблица 1. Динамическая вязкость ($\eta \times 10^2$, Па с) гомологов ряда 3β-*н*-алкилоксикарбонилоксихолестенов-5 в холестерической (*Ch*) и изотропножидкой (*I*) фазах

T, K	$\eta \times 10^2$	*T*, K	$\eta \times 10^2$	*T*, K	$\eta \times 10^2$	*T*, K	$\eta \times 10^2$	*T*, K	$\eta \times 10^2$	*T*, K	$\eta \times 10^2$
C_2 (*Ch*)		C_3 (*Ch*)		C_4 (*Ch*)		C_6 (*Ch*)		C_8 (*Ch*)		C_9 (*Ch*)	
357	12.937	371	7.208	353	23.832	368	6.691	315	189.543	333	36.401
360	11.875	371.5	7.009	355	21.383	369	6.217	317	141.955	335	33.717
363	10.175	372	6.870	357	18.946	370	5.921	319	109.763	337	31.097
365	9.080	372.5	6.614	358	17.394	371	5.421	321	89.812	338	29.178
367	7.991	373	6.412	359	15.999	372	4.918	323	76.837	339	27.309
369	7.060	C_3 (*I*)		361	14.306	373	4.896	325	65.143	341	25.942
371	6.614	373.5	6.220	363	12.879	C_6 (*I*)		327	53.220	343	20.782
374	5.771	374.5	6.092	364	12.000	374	4.766	329	45.587	345	17.926
375	5.551	375	5.909	365	11.415	375	4.572	331	38.875	346	17.568
378	4.752	377	5.435	366	10.299	375.5	4.502	333	33.993	347	16.654
380	4.443	379	5.173	C_4 (*I*)		376	4.388	337	25.416	348	15.119
381	4.282	381	4.882	368	9.455	377	4.334	339	22.312	349	14.146
382	4.034	383	4.644	369	9.059	378	4.173	341	20.125	350	12.867
C_2 (*I*)		C_5 (*Ch*)		371	7.914	379	3.968	343	18.145	350.5	11.966
383	3.963	376	5.319	374	7.011	380	3.779	345	16.306	C_9 (*I*)	
384	3.870	377	4.676	376	6.498	381	3.663	347	14.407	352	11.615
385	3.768	378	4.437	377	6.195	382	3.586	348	13.031	353	11.079
386	3.593	379	4.252	378	5.895	383	3.469	349	12.487	355	10.089
388.5	3.363	C_5 (*I*)		379	5.751	384	3.360	350	11.659	357	9.192
390	3.239	380	4.059			385	3.110	C_8 (*I*)		358	8.439
391	3.106	381	3.864			386	3.109	352	10.569	359	8.056
392	2.937	382	3.864			388	2.943	353	10.020	360	7.891
393	2.849	383	3.684					354	9.427	361	7.678
		384	3.494					355	9.132	363	7.079
		385	3.466					357	8.243		
		386	3.367					359	7.663		
		387	3.186					361	6.902		
		388.5	3.093					363	6.466		

Все исследуемые в работе ЖК марки "ч.д.а." дополнительно очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта с последующим вакуумированием под давлением 1.3МПа изотропно-жидкой фазы до постоянной массы и температур фазового перехода холестерик–изотропная жидкость. Последние в пределах ±1K совпадали с приведенными в [11, 12].

Вязкость измеряли при помощи капиллярного вискозиметра с погрешностью 0.3–0.7% по методике [13]. Температуру поддерживали с точностью 0.1K. Полученные экспериментальные данные по вязкости приведены в табл.1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из табл. 1 видно, что величины измеренной вязкости более чем на порядок выше по сравнению с полученными для нематиков [13–15]. В зоне фазового перехода холестерик – изотропик измерить вязкость капиллярным методом не удалось вследствие резкого уменьшения градиента скорости. Указанные экспериментальные факты обусловлены, по-видимому, тем, что диссипативный процесс здесь не является обычным трением между соседними слоями жидкости, текущими со слегка различными скоростями. Скорее, это – результат трения между отдельными молекулами в однородном потоке и блокированной текстуры холестерика [9]. В этой связи Хельфрихом [5] и был введен термин "просачивание". Кроме того, анализ данных табл. 1 показывает, что вязкость для всех изученных гомологов и в холестерической, и в изотропной фазах с повышением температуры, так же, как и в случае нематиков, экспоненциально уменьшается.

На рис. 1 изображены зависимости вязкости алкилхолестерилкарбонатов при приведенных температурах ($T_{пр} = T - T_{ф.п.}$) от числа углеродных ато-

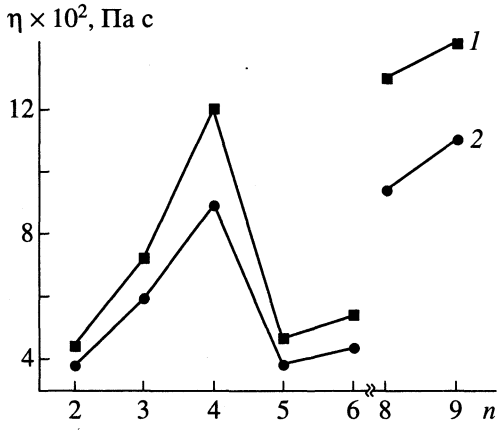


Рис. 1. Зависимости динамической вязкости 3β-*н*-алкилоксикарбонилоксихолестенов-5 при $T_{пр}$ = –2K в холестерической (*1*) и $T_{пр}$ = 2K в изотропно-жидкой (*2*) фазах от числа атомов углерода *n* в терминальном заместителе.



Рис. 2. Зависимости энергии активации вязкого течения 3β-*н*-алкилоксикарбонилоксихолестенов-5 в холестерической (*1*) и изотропно-жидкой (*2*) фазах от числа углеродных атомов *n* в терминальном заместителе при температуре фазового перехода.

мов (*n*) в углеводородном заместителе. На рис. 1 мы наблюдаем симбатный ход кривых η(*n*) для холестерической и изотропной фаз. Характер этих зависимостей, на наш взгляд, обусловлен длиной и конформационными состояниями гибких алкильных и алкилоксидных цепочек, находящихся в молекуле соответственно справа и слева от жесткой системы колец (ядра молекулы).

На основании данных о вязкости при различных температурах для изученных гомологов 3β-*н*-алкилоксикарбонилоксихолестенов-5 были вычислены энергии активации вязкого течения холестерической (E^{η}_{Ch}) и изотропной (E^{η}_{I}) жидкостей, зависимости которых от *n* представлены на рис. 2. Можно констатировать, что при переходе от второго к шестому гомологу холестерическая фаза обнаруживает чет-нечетное альтернирование, а изотропная фаза – максимум зависимости $E^{\eta}(n)$ на четвертом гомологе. От C_8 к C_9 мы наблюдаем некоторое повышение энергии активации вязкого течения для обеих фаз. Тем самым они явно отличаются от таковых для нематических жидких кристаллов [13–16]. По абсолютной величине энергии активации вязкого течения для всех изученных гомологов алкилхолестерилкарбонатов в холестерической фазе выше, чем в изотропно-жидкой.

Для более полного понимания процессов, происходящих при фазовом переходе холестерик–изотропная жидкость ($Ch \rightleftharpoons I$), представляет интерес анализ указанных систем с позиций статистическо-термодинамической теории, разработанной нами [7, 8] для нематиков. Возможность такого подхода к исследованию ЖК холестерического типа обусловлена, прежде всего, статистической и термодинамической схожестью их с нематическими ЖК [6, 9, 10], а также с учетом особенностей вязкого течения холестериков, отмеченных выше, путем введения понятий "кажущихся" величин (далее для краткости слово "кажущаяся" будем опускать). В этой связи представим макропрепарат алкилхолестерилкарбоната как систему, состоящую из двух подсистем с различными энергиями молекул, находящихся в динамическом равновесии друг с другом, схемой

$$(N_{Ch}, E_{Ch})Ch \rightleftharpoons I(N_I, E_I) \qquad (1)$$

В равновесии (1) *Ch* – подсистема (холестерик), состоящая из N_{Ch} молекул, которые обладают средней энергией E_{Ch}; *I* – подсистема (изотропная) из N_I молекул со средней энергией E_I. Константа равновесия при температуре фазового перехода T_{ChI} выражается уравнением

$$K_{ChI} = N_{Ch}/N_I = \exp(-\Delta E/RT_{ChI}), \qquad (2)$$

откуда нетрудно оценить и долю молекул данной подсистемы

$$\frac{N_{Ch}}{N_A} = \left[1 + \exp\left(\frac{\Delta E}{RT_{ChI}}\right)\right]^{-1}, \qquad (3)$$

где N_A – полное число молекул, а для 1 моля – число Авогадро. В уравнениях (2) и (3) величина ΔE рассчитывается из экспериментальных данных по энергии активации вязкого течения

$$\Delta E = E^{\eta}_{I} - E^{\eta}_{Ch}. \qquad (4)$$

В табл. 2 приведены числа молекул N_{Ch} и N_I (для 1 моля), их доли в подсистемах *Ch* и *I*, а также показатели константы равновесия (1) pK_{ChI} при температурах фазового перехода, вычисленные по уравнениям (2) и (3). Обращают на себя внимание (табл. 2) небольшая доля молекул, переходящих из холестерической в изотропную фазу при фазовом переходе и высокие значения кажущих-

Таблица 2. Числа молекул 3β-*н*-алкилоксикарбонилоксихолестенов-5 (N_{Ch} и N_I для 1 моля), их доли x_{Ch} и x_I в подсистемах *Ch* и *I*, а также показатели констант равновесия (1) pK_{ChI} при температурах фазового перехода

Гомолог	T_{ChI}, K	$N_{Ch}\times 10^{-23}$	$N_I\times 10^{-21}$	x_{Ch}, %	x_I, %	$-pK_{ChI}$
C_2	382.0	5.883	13.911	97.69	2.31	1.627
C_3	373.0	6.020	0.181	99.97	0.03	3.507
C_4	366.0	5.953	6.865	98.86	1.14	1.940
C_5	379.0	6.022	0.006	99.999	0.001	5.665
C_6	373.0	6.022	0.012	99.998	0.002	4.715
C_8	350.0	5.991	1.131	99.48	0.52	2.283
C_9	350.5	6.003	1.927	99.68	0.32	2.494

ся констант равновесия K_{ChI}. Все эти величины при переходе от C_2 к C_6 также проявляют чет-нечетный эффект. Здесь представляется весьма интересной такая сравнительная характеристика. Термодинамически холестерик весьма схож с нематиком, поскольку энергия закручивания составляет лишь малую часть (~10^{-5}) общей энергии, связанной с параллельной упаковкой молекул [10]. Хорошей иллюстрацией этого является тот факт, что при добавлении небольшого количества холестерика [17] или даже немезоморфного оптически активного вещества [18] в нематик смесь приобретает винтовую конфигурацию. В нашем же случае достаточно перехода из холестерической фазы в изотропную небольшого количества молекул, как винтовая структура разрушается. Приведенная сравнительная характеристика свидетельствует в пользу высокой структурной эффективности оптически активных молекул.

Из выражений [7]

$$\tau_{Ch} = 1/N_{Ch}^{1/2} \quad \text{и} \quad \tau_I = 1/N_I^{1/2} \qquad (5)$$

вычислены времена релаксации подсистем *Ch* и *I* равновесной системы (1). Для изученных гомологов значения τ_{Ch}, τ_I изменяются в диапазоне $1.3 \times \times 10^{-12}$–$4.1 \times 10^{-10}$ с, т.е. имеют тот же порядок, что и характерные времена диффузии в жидкостях [19]. Все это позволяет считать, что макросостояния мезоморфных систем в холестерической и изотропно-жидкой фазах следует рассматривать с точки зрения континуальной теории.

Известно, что фазовый переход холестерик–изотропная жидкость, как и другие фазовые переходы, сопровождается изменением конформации молекул. Представляет интерес количественная оценка этого процесса. По уравнениям [7]

$$\Delta H_к = \Delta E + \Delta H_{ChI}, \qquad (6)$$

$$\Delta S_к = \Delta H_к / T_{ChI} \qquad (7)$$

вычислены энтальпия $\Delta H_к$ и энтропия $\Delta S_к$ конформационных изменений молекул при температуре фазового перехода T_{ChI}, а также ΔH_{ChI} – тепловой эффект фазового перехода. Полученные данные в зависимости от числа атомов углерода *n* в углеводородном радикале представлены на рис. 3. Анализ рис. 3 показывает, что величины $\Delta H_к$ и $\Delta S_к$ имеют тот же порядок, что и в случае нематиков [16], но в отличие от последних зависимости $\Delta H_к(n)$ и $\Delta S_к(n)$ не линейны, а проявляют чет-нечетное альтернирование. Наибольший интерес здесь вызывает тот факт, что самопроизвольный процесс изменения конформации всех изученных молекул протекает за счет энтальпийного фактора, тогда как энтропийная составляющая противодействует этому процессу.

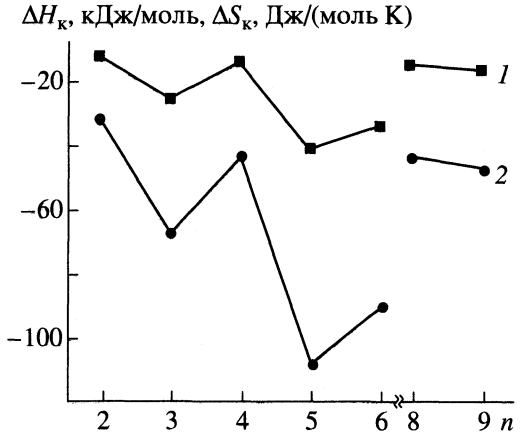


Рис. 3. Зависимости энтальпии $\Delta H_к$ (*1*) и энтропии $\Delta S_к$ (*2*) конформационных изменений молекул алкилхолестерилкарбонатов при фазовом переходе холестерик–изотропная фаза от числа атомов углерода *n* в концевом алкильном заместителе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Porter R.S., Barral E.M., Johnson J.F.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 1452.
2. *Candau S., Martinoty P., Debeauvais F.* // Compt. rend. 1973. V. B 277. P. 769.
3. *Lehmann O.* // Ann. Phys. 1900. B. 4. S. 649.
4. *Leslie F.M.* // Proc. Roy. Soc. (L.) 1968. V. A 307. P. 359.

5. *Helfrich W.* // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 23. P. 372.
6. *Чандрасекар С.* Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980. 344 с.
7. *Клопов В.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 40. № 1. С. 74.
8. *Клопов В.И., Кузьмина С.А.* // Тез. докл. II Междунар. научно–техн. конф. Актуальные проблемы химии и химической технологии. "Химия 99". Иваново, 1999. С. 4.
9. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 400 с.
10. *Saupe A.* // Chem. Intern. Edition. 1968. V. 7. P. 97.
11. *Demus D., Demus H., Zaschke H.* Flussige Kristalle in Tabellen. I. Leipzig: Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, 1974. 356 s.
12. *Demus D., Zaschke H.* Flussige Kristalle in Tabellen. II. Leipzig: Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, 1984. 468 s.
13. *Клопов В.И., Аскаров Р.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1994. Т. 37. № 7–9. С. 110.
14. *Клопов В.И., Аскаров Р.А., Ноздрина И.А.* // Там же. 1995. Т. 38. № 3. С. 60.
15. *Клопов В.И., Багажков И.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 677.
16. *Клопов В.И., Кузьмина С.А., Аскаров Р.А.* / Юбилейный сборник научных статей. Иваново: ИГУ,. 1998. Ч. 2. С. 93.
17. *Friedel G.* // Ann. Phys. 1922. V. 18. P. 273.
18. *Buckingham A.D., Ceasar G.P., Dunn M.B.* // Chem. Phys. Lett. 1969. V. 3. P. 540.
19. Молекулярные взаимодействия / Под ред. А.М. Бродского. М.: Мир, 1984. 598с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 265–270

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11:541.1

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ БРОМИДОВ ТЕТРАЭТИЛ- И ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ В СМЕСЯХ ВОДЫ С АПРОТОННЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

© 2002 г. А. В. Кустов*, В. И. Савельев, В. П. Королев*,****

**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*
***Ивановский государственный химико-технологический университет*

Поступила в редакцию 04.05.2001 г.

При 25°C измерены теплоты растворения Et_4NBr и Bu_4NBr в смесях воды с ацетоном и гексаметилфосфортриамидом. В рамках теории Дебая–Хюккеля во втором приближении получены энтальпии растворения при бесконечном разведении. Установлено, что в шкале объемных долей изменения в энтальпиях сольватации неполярных групп в разбавленной по органическому компоненту области составов различных бинарных смесей практически идентичны. С использованием предложенной ранее модели показано, что возникновение максимумов на зависимостях энтальпий переноса бромидов тетраалкиламмония в смесях воды с апротонными растворителями возникает вследствие значительной величины избыточной энтальпии реорганизации растворителя в сольватной оболочке растворенного вещества.

В предыдущих работах [1–3] основное внимание было сосредоточено на анализе особенностей сольватации тетраалкиламмониевых солей в разбавленной по органическому компоненту области смесей воды с ацетоном и гексаметилфосфортриамидом (ГМФТ), где преимущественное влияние на изменение энтальпий сольватации растворенных веществ оказывает парное взаимодействие ионов с органическим сорастворителем в водном растворе. В настоящей работе измерены энтальпии растворения бромидов тетраэтиламмония (ТЭА) и тетрабутиламмония (ТБА) во всем интервале составов смесей воды с ацетоном и ГМФТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проводили на герметичном ампульном калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой [4]. Методика очистки используемых реактивов и процедура проведения опыта подробно рассмотрены ранее [1–3]. Расчет энтальпий растворения при бесконечном разведении проводили по теории Дебая–Хюккеля во втором приближении, используя уравнение, предложенное авторами [5]. Данные о плотности, диэлектрической проницаемости и их производных по температуре в исследуемых системах взяты из работ [6–8].

Интегральные энтальпии растворения солей и энтальпии растворения при бесконечном разделении приведены в табл. 1, 2. Поскольку ацетон и ГМФТ являются растворителями со средней величиной диэлектрической проницаемости, то при экстраполяции на бесконечное разведение в общем случае следует учитывать влияние ионной ассоциации. Ранее [1] было обнаружено, что в чистом ГМФТ ассоциация не оказывает существенного влияния на величину стандартной энтальпии растворения бромида ТБА. Однако, поскольку константа ассоциации бромида ТБА в ацетоне значительно больше, чем в ГМФТ (256 [9] и 55 [10] дм^3/моль соответственно), то следует ожидать большей чувствительности величин $\Delta_p H^\circ$ в ацетоне к способу экстраполяции интегральных теплот растворения на бесконечное разведение. Поскольку температурная зависимость константы ассоциации для бромида тетрабутиламмония в ацетоне неизвестна, то мы использовали уравнение, предложенное в [11]:

$$\Delta_p H^m - a_н m^{1/2} - \alpha\Delta_a H^* = \Delta_p H^\circ + b_н m, \qquad (1)$$

где $a_н$ – предельный ограничительный наклон, величина $b_н$ – подгоночный параметр, α – степень ассоциации и $\Delta_a H^*$ – энтальпия ассоциации. Величина $\Delta_a H^*$ рассчитывалась из соотношения [11]:

$$\Delta_a H^* = -RT^2[(\delta\rho/\delta T) + (\delta\ln\gamma^*/\delta T)], \qquad (2)$$

где ρ – плотность растворителя, а γ^* – коэффициент активности ионов, участвующих в образовании ионных пар. Для упрощения расчетов принималось, что $\delta\ln\gamma^*/\delta T = 0$. Из табл. 2 видно, что учет ассоциации даже в рамках упрощенного подхода [11] приводит к различию в энтальпиях растворения при бесконечном разведении. Поэтому в дальнейших расчетах использовалась величина стандартной энтальпии растворения, полученная по уравнению (1).

Таблица 1. Интегральные энтальпии растворения ($\Delta_p H^m$, кДж/моль) бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония в смесях воды с ацетоном и ГМФТ при 25°C

Et_4NBr			Bu_4NBr			Et_4NBr		
$\Phi_2 \times 10^2$	$m \times 10^2$	$\Delta_p H^m$	$\Phi_2 \times 10^2$	$m \times 10^2$	$\Delta_p H^m$	$\Phi_2 \times 10^2$	$m \times 10^2$	$\Delta_p H^m$
вода–ацетон						вода–ГМФТ		
56.0	0.6588	12.42	59.9	0.8275	28.40	80.6	0.9478	18.77
	2.007	12.31		1.699	28.67		1.805	18.70
64.8	0.9296	13.01	62.3	0.8298	27.72	90.7	0.8292	17.39
	2.056	13.29		1.023	27.81		1.723	17.41
81.4	0.9573	13.28	77.2	0.6478	22.67	95.6	0.6658	15.41
	2.192	13.60	84.5	0.9232	20.42		1.311	15.11
93.5	1.234	10.63	94.4	0.6546	14.24	100	0.1683	7.02
	2.314	10.89		1.279	14.42		0.7101	7.30
96.4	0.7794	10.17	100	0.7154	14.61		1.0231	7.38
	1.993	10.09		0.9230	14.34			
100	0.3824	9.12		1.391	15.14			
	0.6668	9.39		2.025	15.44			
	0.7178	9.80		2.8992	15.85			
	0.7508	10.04						
	0.8988	9.78						

Примечание. Объемная доля неводного компонента $\Phi_2 = x_2V_2/(x_1V_1 + x_2V_2)$, где x_1 и x_2 – мольные доли, а V_1 и V_2 – молярные объемы воды и неводного компонента при 25°C соответственно. При 25°C молярный объем воды $V_1 = 18.1$, ацетона и ГМФТ $V_2 = 74.0$ и 175.5 $см^3$/моль соответственно.

Таблица 2. Энтальпии растворения при бесконечном разведении ($\Delta_p H°$, кДж/моль) бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония в смесях воды с ацетоном и ГМФТ при 25°C

Et_4NBr		Bu_4NBr		Et_4NBr		Bu_4NBr [1]	
$\Phi_2 \times 10^2$	$\Delta_p H°$	$\Phi_2 \times 10^2$	$\Delta_p H°$	$\Phi_2 \times 10^2$	$\Delta_p H°$	$\Phi_2 \times 10^2$	$\Delta_p H°$
вода–ацетон				вода–ГМФТ			
1.29	(6.54)	2.05	(–6.71)	0	(6.05)	0	–8.48
5.71	(7.24)	3.96	(–4.55)	3.33	(6.58)	4.65	–4.49
13.0	(8.63)	11.0	(2.11)	8.92	(7.63)	6.4	–2.48
24.4	(10.47)	27.7	(18.11)	23.1	(10.47)	23.1	13,66
27.7	(11.45)	39.3	(25.17)	33.8	(12.90)	33.3	22.71
56.0	12.65	47.6	(30.23)	42.2	(15.05)	50.2	39.39
64.8	13.70	59.9	28.90	70.7	18.91	64.5	43.71
81.4	13.90	63.3	28.02	80.6	18.47	74.5	40.87
93.5	10.84	77.2	22.95	90.7	16.95	94.0	30.85
96.4	8.91	84.5	20.02	95.6	14.77	96.7	24.75
100	8.15 ± 0.15	94.4	14.32	100	6.73	100	16.95
		100					

Примечание. Суммарная погрешность в энтальпиях растворения солей по нашей оценке не превышает 2%, в скобках – данные [2]. Для Bu_4NBr в смеси вода–ацетон значение стандартной энтальпии растворения при $\Phi_2 = 1$, рассчитанное без учета ассоциации [5], составляет 13.52 ± 0.17 кДж/моль, по уравнениям (1), (2) [11] – 12.82 ± 0.22 кДж/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1, 2 показаны энтальпии переноса бромидов ТЭА и ТБА из воды в ее смеси с ацетоном и гексаметилфосфортриамидом. Здесь же приведены величины $\Delta_{пер}H°$ для данных солей в смесях воды с диметилформамидом (ДМФ) [12, 13]. Состав смешанных водно-органических растворителей во всех случаях выражен в шкале объемных долей, что позволяет в известной мере учесть различия в размерах молекул компонентов бинарных смесей и эффекты упаковки, которые, как известно [14, 15], в значительной степени определяют особенности взаимного расположения частиц в жидкостях. Наиболее заметен переход от мольных к объемным долям в смесях воды с ГМФТ, поскольку молярные объемы компонентов различаются в ~10 раз [7].

Из рис. 1, 2 видно, что во всех трех бинарных растворителях наблюдается качественно одинаковая картина поведения растворенных веществ: зависимости энтальпий переноса солей из воды в ее смеси с ГМФТ, ДМФ и ацетоном имеют максимумы эндотермичности в области содержания неводного компонента 0.6–0.8 объемных долей. Причем для Bu_4NBr положение максимума во всех случаях сдвинуто в область меньших добавок неводного компонента и высота его существенно выше, чем в случае Et_4NBr. Можно отметить, что если в смесях воды с ДМФ и ацетоном высоты максимумов для обеих солей в целом сопоставимы между собой, то в системе вода–ГМФТ экстремумы в обоих случаях заметно выше. В связи с этим представляется важным выяснить: сольватацией катиона или аниона определяется различие в поведении электролитов в водно-апротонных растворителях. Для решения этого вопроса рассчитаем разность энтальпий переноса бромидов ТБА и ТЭА, избавившись, таким образом от влияния аниона и дальнодействующего вклада в энтальпию сольватации. Данные рис. 3, однако, показывают, что и в этом случае система вода–ГМФТ отличается от других бинарных смесей, но это различие уже не столь заметно, как, например, для бромида ТБА (рис. 2). Это приводит к выводу, что поведение растворенных веществ в изучаемых системах определяется сольватацией как аниона, так и катиона.

Приведенные на рис. 3 разности энтальпий переноса бромидов ТБА и ТЭА из воды в ее смеси с апротонными растворителями в первом приближении можно рассматривать как энтальпии переноса неполярных метиленовых групп. Поэтому сильно эндотермичные значения энтальпий их переноса в системе вода–ГМФТ в общем-то не являются неожиданными. Известно, что избыточные энтальпии и энтропии смешения воды с ГМФТ существенно более отрицательны, чем в случае ДМФ и ацетона [16, 17]. Это указывает на более сильные взаимодействия между водой и ГМФТ и предполагает большую структурированность бинарной смеси. Таким образом, можно ожидать более значительной величины энталь-

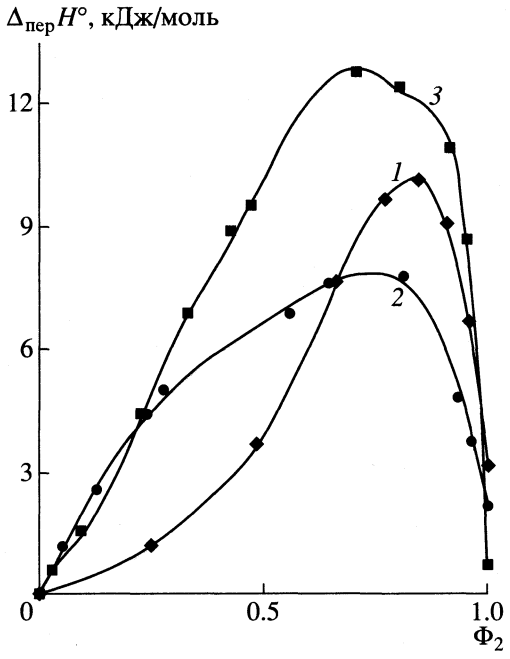


Рис. 1. Энтальпии переноса $\Delta_{пер}H°$ Et_4NBr из воды и ее смеси с ДМФ (*1*) [13], ацетоном (*2*) и ГМФТ (*3*).

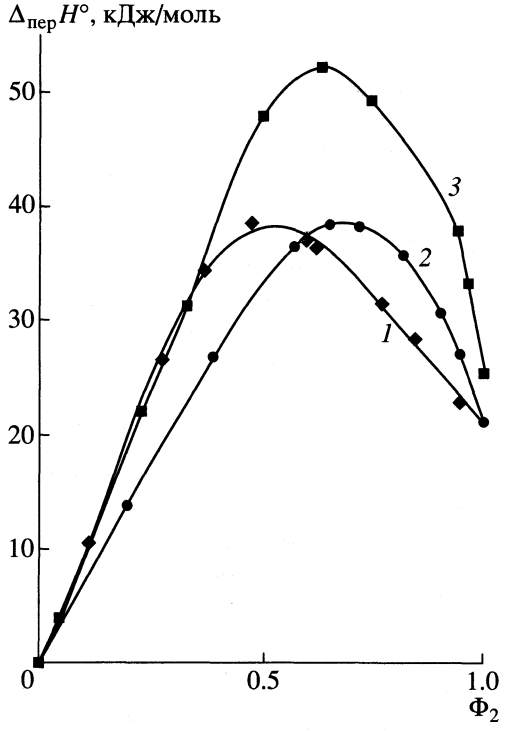


Рис. 2. Энтальпии переноса $\Delta_{пер}H°$ Bu_4NBr из воды в ее смеси с ДМФ (*1*) [12], ацетоном (*2*) и ГМФТ (*3*).

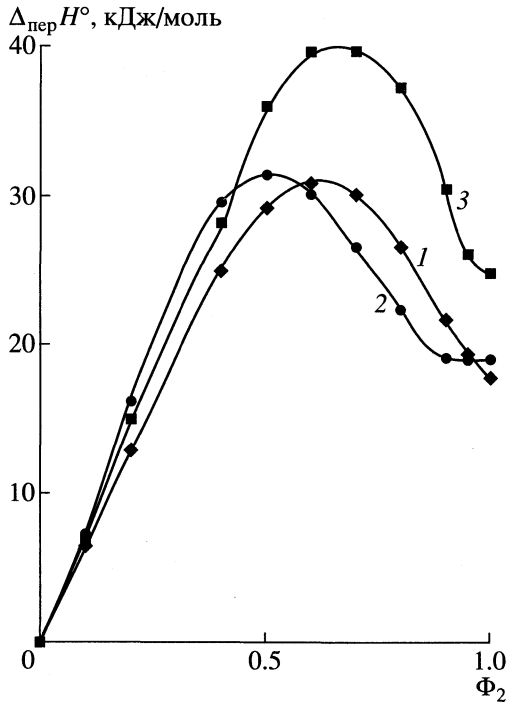


Рис. 3. Разности энтальпий переноса $\Delta_{пер}H°$ бромидов тетрабутил- и тетраэтиламмония в смесях воды с ДМФ (*1*), ацетоном (*2*) и ГМФТ (*3*).

пии реорганизации растворителя в сольватной оболочке растворенного вещества при внедрении в него слабо взаимодействующих с ним неполярных частиц (групп) [18]. Указанный вклад, по-видимому, и определяет отличие в поведении неполярных групп в смесях воды с ГМФТ.

Необходимо отметить, что индуцированное растворенным веществом ослабление связей растворитель–растворитель отнюдь не обязано быть очень значительным и при этом сосредоточенным только в первой сольватной оболочке, как на это указывается, например, в работе [19]. Вполне вероятно, что оказавшись не слишком большим по величине в первой сольватной оболочке и слабо отражаясь на функциях радиального распределения, оно будет затрагивать заметное число молекул растворителя и давать положительный вклад в энтальпию сольватации (переноса).

В этом плане интересны результаты, полученные нами ранее [20, 21]. Было обнаружено, что отличие энтальпий сольватации бромидов тетраалкиламмония в смешанном растворителе вода–ГМФТ от их значений в чистой воде проявляется уже при очень малых добавках неводного компонента. Так, для Et_4NBr и Bu_4NBr [20] экспериментально различие фиксируется уже при содержании неводного компонента $x_2 = 0.00351$ и 0.00048 соответственно. Эти составы соответствуют следующим мольным отношениям ГМФТ–вода: 1 : 284 для Et_4NBr и 1 : 2075 для Bu_4NBr. Легко увидеть, что величина мольного отношения в несколько раз уменьшается при увеличении размера катиона. Поскольку в данной области составов имеют место прежде всего парные взаимодействия электролит–сорастворитель [18], то полученные значения, по всей видимости, свидетельствуют о следующем. Во-первых, увеличение размера углеводородного радикала в катионе приводит к усилению тенденции к перекрыванию сфер гидратации молекулы ГМФТ и органического катиона в водном растворе (гидрофобному взаимодействию). Во-вторых, увеличение размера катиона приводит к увеличению его гидратной сферы в радиальном направлении. Оба эффекта вместе и определяют тот факт, что бромид ТБА "чувствует" присутствие ГМФТ при столь малом содержании последнего в смеси.

Важно отметить, что наблюдаемое явление характерно не только для растворов электролитов. Например, в системе вода–ДМФ отличие в энтальпиях сольватации анилина в смеси и в воде отчетливо наблюдается также при очень низком значении мольного отношения ДМФ : вода (1 : 1015 [21]), тогда как добавки воды к ДМФ вызывают ощутимые изменения энтальпий сольватации неэлектролита лишь при отношении ДМФ : вода, равном 37 : 1. Следовательно, разумно предположить, что данное явление в водном растворе будет в той или иной степени общим для органических веществ, имеющих в своем составе неполярные группы. Если это так, то полученные результаты могут свидетельствовать в пользу микрогетерогенного строения [22] изучаемых растворов.

Анализ рис. 1–3 приводит еще к одному интересному наблюдению: энтальпии переноса для обеих солей в области добавок неводного компонента (Φ_2 = 0–0.25) в системах вода–ГМФТ и вода–ацетон совпадают. Следовательно, различие в поведении растворенных веществ в области малого содержания неводного компонента, очень заметное в шкале мольных долей [20], при переходе к объемным долям нивелируется. Таким образом, определяющее влияние на изменение энтальпий сольватации тетраалкиламмониевых солей в изучаемых системах оказывают размеры молекул органических растворителей, а также эффекты упаковки молекул в сольватных оболочках ионов. Из рис. 3 следует, что разности энтальпий переноса бромидов ТБА и ТЭА в смесях воды с ацетоном и ГМФТ также оказываются одинаковыми вплоть до объемной доли неводного компонента $\Phi_2 = 0.4$ и удовлетворительно описываются линейной зависимостью $\Delta_{пер}H° = 72.8\Phi_2$, $R = 0.996$, $s = 0.64$. Следовательно, вывод о значительном влиянии размеров взаимодействующих частиц и эффектов упаковки на величины энтальпий переноса растворенных веществ в изучаемых системах может быть распространен

не только на электролит в целом, но и на индивидуальные ионы.

Некоторую информацию об особенностях состояния растворенных веществ в бинарных смесях можно получить на основе модели [20, 23–26]. В ней принимается, что избыточная энтальпия сольватации растворенного вещества: $(\Delta H^\circ)^E = \Delta_{\text{пер}}H^\circ - x_2(\Delta_p H_2^\circ - \Delta_p H_1^\circ)$ может быть представлена суммой вкладов от предпочтительной сольватации $\Delta H^\circ(\text{P})$ и избыточной энтальпии реорганизации растворителя в сольватной оболочке растворенного вещества $(H^E)'$:

$$(\Delta H^\circ)^E = \Delta H^\circ(\text{P}) + (H^E)'. \qquad (3)$$

Если зависимости энтальпий переноса растворенного вещества от состава смешанного растворителя имеют экстремумы, то вклад от предпочтительной сольватации $\Delta H^\circ(\text{P})$ может быть рассчитан из следующего соотношения [20]:

$$\Delta H^\circ(\text{P}) = 0.5\Phi_1\Phi_2(\Delta_p H_2^\circ - \Delta_p H_1^\circ), \qquad (4)$$

где $\Delta_p H_2^\circ$ и $\Delta_p H_1^\circ$ – энтальпии растворения соли в чистых компонентах смешанного растворителя. Вклад $(H^E)'$ определяется далее по уравнению (3). Используя данные табл. 2 и уравнение (4), легко оценить, что величины $\Delta H^\circ(\text{P})$ во всем интервале составов водно-органических смесей не превысят 3.5 кДж/моль. Следовательно, значительные величины максимумов эндотермичности на зависимостях энтальпий переноса растворенных веществ от состава бинарных смесей (см. рис. 1–3) будут обусловлены отклонением энтальпий реорганизации растворителя от аддитивности, т.е. определяться вкладом $(H^E)'$. Поскольку данная величина для электролита содержит вклад и от катиона, и от аниона, то провести сравнение для различных растворителей проще, если опять-таки сравнивать различие вкладов $(H^E)'$ для бромидов тетрабутил- и тетраэтиламмония.

Полученные результаты приведены на рис. 4. Они позволяют сделать несколько важных выводов. Во-первых, указанные вклады положительны, что свидетельствует о более сильном отклонении энтальпии реорганизации растворителя от аддитивности в случае катиона тетрабутиламмония. По всей видимости, это является следствием того, что в сольватной оболочке иона ТБА взаимодействия растворитель–растворитель ослабляются более значительно. Во-вторых, полученные результаты показывают достаточно малое различие в избыточных энтальпиях реорганизации растворителя во всех изученных системах. Оно максимально для смесей воды с ГМФТ и ацетоном и составляет ~5 кДж/моль, причем от чистой воды до содержания неводного компонента $\Phi_2 = 0.4$ вклады $(H^E)'$ одинаковы. Это определенно свидетельствует о том, что принципиальных различий в состоянии неполярных групп растворенных веществ в смесях воды с апротонными растворителями не наблюдается. В-третьих, обращает на себя внимание высокая симметричность зависимостей $(H^E)' = f(\Phi_2)$. Во всех случаях положение максимумов близко к эквиобъемному составу смеси $\Phi = 0.5$. Некоторое отличие системы вода–ДМФ возникает по причине необычного поведения бромида тетраэтиламмония (см. рис. 1), данные по энтальпиям растворения которого [13], на наш взгляд, требуют экспериментальной проверки.

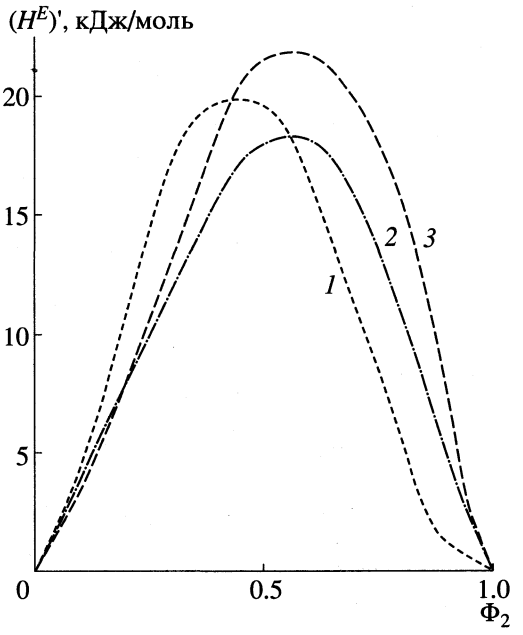


Рис. 4. Разности избыточных энтальпий реорганизации растворителя $(H^E)'$ в сольватных оболочках бромидов тетрабутил- и тетраэтиламмония в смесях воды с ДМФ (*1*), ацетоном (*2*) и ГМФТ (*3*).

Таким образом, полученные результаты позволяют заключить, что для бинарных водно-органических смесей переход от мольных к объемным долям при анализе термодинамических функций сольватации неполярных частиц в значительной степени оправдывает себя, указывая на то, что размеры молекул и эффекты упаковки во многом определяют особенности поведения растворенных гидрофобных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кустов А.В., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2192.
2. *Kustov A.V., Saveliev V.I., Korolyov V.P.* // Abstr. VII Intern. conf. "The problems of solvation and complex formaton in solutions". Ivanovo, 1998. P. 124.
3. *Савельев В.И., Кустов А.В., Манин Н.Г., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 4. С. 593.

4. *Белоусов В.П., Шутин С.Г.* // Экспериментальные методы химии растворов: спектроскопия и калориметрия / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1995. С. 305.
5. *Соловьев С.Н., Привалова Н.М., Воробьев А.Ф.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. С. 2719.
6. *Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Ч. I. Иваново, 1984. 215 с.
7. *Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977. 399 с.
8. *Савельев В.И., Кустов А.В., Манин Н.Г.* // Исследование плотности и диэлектрической проницаемости в системе вода–ГМФТ при 288.15–308.15 K. М., 1997. 10 с. – Деп. в ВИНИТИ 15.04.97, № 1256-В97.
9. *Полторацкий Г.М.* Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Справочник. Л.: Химия, 1984. 304 с.
10. *Castognolo M., Sacco A., De Giglio A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1984. V. 19. P. 2669.
11. *Кобенин В.А., Казанский А.Н., Крестов Г.А.* // Термодинамические свойства растворов. Межвуз. сб. науч. трудов. Иваново, 1984. С. 3.
12. *De Visser C., Somsen G.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 17. P. 1719.
13. *De Visser C., Heuvelsland W.J.M., Somsen G.* // J. Solut. Chem. 1975. V. 4. № 4. P. 311.
14. *Бушуев Ю.Г., Королев В.П.* // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 4. С. 592.
15. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. Статистическое введение. М.: Мир, 1978. 400 с.
16. *Зайчиков А.М.* Энтальпии смешения и межмолекулярные взаимодействия в бинарных системах вода–амид: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТА, 1993. 200 с.
17. *French H.T.* // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 21. № 8. P. 801.
18. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты: теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1989. 312 с.
19. *Dec S.F., Gill S.J.* // J. Solut. Chem. 1985. V. 14. P. 417.
20. *Кустов А.В.* Сольватация и состояние бромидов аммония и тетраалкиламмония в смесях воды с апротонными растворителями: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: Ин-т химии растворов, 2000. 163 с.
21. *Кустов А.В., Антонова О.А., Бекенева А.В., Королев В.П.* // Тез. докл. VII Межд. конф. молодых ученых по фунд. наукам "Ломоносов 2000". М., 2000. С. 240.
22. *Корсунский В.И., Юрьев Г.С., Наберухин В.И.* // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. С. 831.
23. *Литова Н.А., Кустов А.В., Королев В.П.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2289.
24. *Королев В.П.* // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. Вып. 12. С. 1976.
25. *Королев В.П.* // Проблемы химии растворов и технологии жидкофазных материалов. Сб. науч. трудов. Специальный выпуск к 20-летию образования ИХР РАН. Иваново, 2001. С. 56.
26. *Кустов А.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 277.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 271–277

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 540.1:532.7

ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХТОЧЕЧНЫЕ ЭМПИРИЧЕСКИЕ ЖЕСТКИЕ МОДЕЛИ ВОДЫ

© 2002 г. В. Е. Петренко*, Ю. М. Кесслер*, М. Л. Антипова*, А. Ю. Никифоров*, Н. А. Абакумова**

**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*
***Государственный технологический университет, Тамбов*

Поступила в редакцию 01.03.2001 г.

Рассмотрен набор корреляционных зависимостей между характеристическими параметрами функций парного взаимодействия молекул воды и результатами молекулярно-динамического эксперимента. На основе обнаруженных корреляционных зависимостей предложена схема оценки способности модельного потенциала адекватно описывать свойства реальной воды, не требующая проведения компьютерного эксперимента.

Бурное развитие новых технологий настоятельно требует умения теоретически рассчитывать свойства веществ в очень широком интервале температур и давлений, от тройной точки до сверхкритического состояния включительно. Для этого необходимо знать потенциал межмолекулярного взаимодействия $U_{ij}(r_{ij}, \Omega)$ между i-м и j-м атомами взаимодействующих молекул при их взаимной ориентации, определяемой углами Эйлера, сокращенно обозначенных Ω. Наиболее корректным является расчет потенциальных функций методами ab initio. Результаты, однако, получаются столь сложными [1], что практически не могут быть использованы вследствие нереально больших затрат труда и компьютерного времени для расчета большого числа свойств в широком интервале давлений и температур. Поэтому исследователи стремятся найти максимально простые эмпирические потенциалы и представляют такие сложные молекулы, как C_6H_6, $(CH_3)_2CO$ и т.п. [2] сферически симметричными и взаимодействующими друг с другом только посредством потенциала Леннард-Джонса (ЛД). Уже в таком простейшем случае возникает задача параметризации потенциала, которая сильно усложняется с усложнением потенциальной функции. При этом часто оказывается, что предложенная модель работает неудовлетворительно, и затраченный труд пропадает даром. Ниже мы покажем, как этого можно избежать.

В качестве примера мы выбрали воду. Ее молекула достаточно проста, а функция U_{ij} достаточно сложна. Сочетание этих обстоятельств позволяет достичь хорошей наглядности результатов. Расчет условных коэффициентов чувствительности (УКЧ) по способу [3], расчет внутренней энергии ($U_{вн}$) и функций радиального распределения (ФРР) методом молекулярной динамики (МД) с использованием программы MODYS [4] был выполнен для трехточечных моделей типа SPC и четырехточечных типа TIP4P [5] при температуре 298 K. Во всех моделях молекула H_2O считается жесткой (без внутренних степеней свободы) и неполяризуемой. Для трехточечных моделей функция U_{ij} определяется как сумма некулоновского взаимодействия между атомами кислорода и кулоновских вкладов от взаимодействия между избыточными зарядами атомов водорода и кислорода, размещенных в их центрах. Четырехточечные модели усложнены смещением отрицательного заряда от центрального атома кислорода по биссектрисе угла HOH в сторону вектора HH на расстояние r_{OM}, что вводит в U_{ij} еще один свободный параметр.

В общем виде функция имеет вид

$$U(r) \equiv U_{ij}(r) = U_{OO}^{неэл}(r) + q_H^2 \sum_{i,j} \frac{A_{ij} e^2}{r_{ij}}, \qquad (1)$$

где q_H – избыточный заряд в долях электрона e, а A_{ij} – числовые коэффициенты. Для описанных моделей $U_{OO}^{неэл}(r)$ в литературе аппроксимируется потенциалом ЛД (рис. 1):

$$U_{OO}^{неэл}(r) \equiv U_{OO}^{ЛД}(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r_{O1O2}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{O1O2}}\right)^{6}\right] \equiv \frac{A_{12}}{r_{OO}^{12}} - \frac{B_6}{r_{OO}^{6}}, \qquad (2)$$

за небольшим исключением, также будем поступать и мы.

Из рис. 1 следует, что ход отталкивательной ветви функции $U(r)$, т.е. при $r < r_m$, существенно определяется потенциалом (2). Влияние степени ее крутизны на результаты МД-эксперимента от-

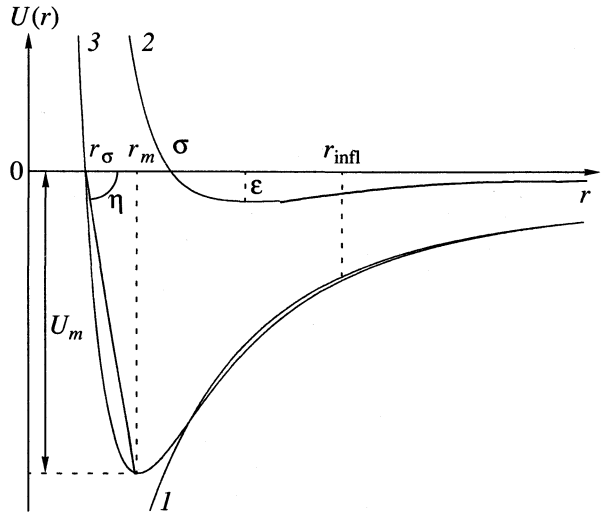


Рис. 1. Составляющие функции $U(r)$ для минимизированного по энергии *транс*-димера и некоторые ее характеристические параметры [3], используемые в тексте: *1* – суммарная потенциальная энергия кулоновских взаимодействий, *2* – потенциал ЛД, *3* – функция $U(r)$.

мечены неоднократно [6–9]. Однако никаких количественных характеристик не предложено. Мы учли, что а) интервал $(r_m - r_\sigma) \cong 0.35$ Å узок, и на большей его части ход $U(r)$ близок к линейному; б) поведение $U(r)$ на этом интервале в значительной мере определяет расчетные значения $U_{вн}$ и формирование первого максимума на ФРР кислород–кислород (g_{OO}^{1m}) [6–11], и нашли разумным вывести в качестве такой характеристики производную $U(r)$ в точке $r = r_\sigma$ ($U'(r_\sigma)$, рис. 1). Действительно, величина $U'(r_\sigma)$ коррелирует с $\mathrm{tg}\eta = U_m/(r_m - r_\sigma)$ (рис. 1) и, значит, удачно отражает поведение $U(r)$ на этом интервале (табл. 1, корреляция I: 54 – модель Уоллквиста [10], 55 – TIPS2 [12], 56 – RWK1 [12], 57 – RWK2 [12], 58 – RWK2 [13], 59 – BNS [12], 60 – ST2 [12], 61 – ST4 [8], 62 – модель Эванса [14]). Отметим также, что уже $U'(r_\sigma - 0.1$ Å) не коррелирует с $U'(r_\sigma)$ и соответственно не коррелирует и с $U_m/(r_m - r_\sigma)$. Более того, величина $U'(r_\sigma)$ коррелирует непосредственно с U_m (табл. 1, корреляция II, номера моделей те же, что и для корреляции I).

Согласно [10, 15–18], притягательная ветвь потенциала некулоновского взаимодействия $U_{OO}^{неэл}(r)$ при $r \geq r_m^{неэл}$ (рис. 1) и само значение этой функции в минимуме (т.е. ε в случае потенциала (2)) оказывают решающее влияние на $g_{OO}(r)$ и, в частности, на существование "водного" [19] второго максимума ($g_{OO}^{2m}(r)$) при $r \approx 4.5$ Å. Мы проверили его справедливость очень простым способом, использовав демпфирование притягательной ветви $U_{OO}^{неэл}(r)$ в двух вариантах, с помощью функции $S(r)$ [20]:

$$S(r) = (r - R_L)^2(3R_c - R_L - 2r)/(R_c - R_L)^3, \qquad (3)$$

Таблица 1. Корреляции I–VIII, коэффициенты корреляции (K) и параметры уравнения $y = bx + c$ для расчетов по корреляционным зависимостям (N – число моделей, значения энергии – в ккал/моль, расстояния – в Å)

Корреляции	y	x	b	c	K	N
I	$U'(r_\sigma)$	$\mathrm{tg}\eta$	–	–	0.99	62
II	$U'(r_\sigma)$	U_m	–	–	0.99	62
III	$U'(r_\sigma)$	$U'(r_{infl})$	–	–	0.98	61
IV	$U_{вн}$	U_m	1.686	1.165	0.92	69
V	$U_{вн}$	$U'(r_\sigma)$	0.188	–0.617	0.96	53
VI	g_{OO}^{1m}	$U'(r_\sigma)$	–	–	0.94	53
VII	g_{OO}^{2m}	$U'(r_{infl})$	0.382×10^{-3}	0.683	0.86	53
VIII	g_{OH}^{1m}/g_{OH}^{2m}	g_{OO}^{1m}	0.422	–0.325	0.94	78

Примечание. Для моделей, на функциях $g_{OO}(r)$ которых отсутствует второй максимум при 4.5 Å, вместо g_{OO}^{2m} бралось $g(4.5)$.

Обозначения моделей (1–53 – базовые модели, 54–78 – модели только для корреляции VIII, для остальных корреляций – см. текст или рисунки):

1 – SPC, 2 – SPC2, 3 – TIPS, 4 – TIP3P, 5 – SPCa, 6 – SPCb, 7 – SPCc, 8 – SPCd, 9 – SPCe, 10 – SPCf, 11 – SPCg, 12 – SPC2a, 13 – SPC2b, 14 – SPC2c, 15 – SPC2d, 16 – SPC2e, 17 – TIPSa, 18 – TIPSb, 19 – TIPSc, 20 – TIPSd, 21 – TIPSe, 22 – TIPSf, 23 – TIPSg, 24 – TIPSh, 25 – TIPSi, 26 – TIPSj, 27 – SRWK2, 28 – TIP4P, 29 – BF, 30 – WK, 31 – SRWK2a, 32 – SRWK2b, 33 – TIP4Pa, 34 – TIP4Pc, 35 – TIP4Pd, 36 – TIP4Pe, 37 – TIP4Pf, 38 – TIP4Pg, 39 – TIP4Ph, 40 – TIP4Pi, 41 – BFa, 42 – BFb, 43 – BFc, 44 – BFd, 45 – BFe, 46 – BFf, 47 – BFg, 48 – WKa, 49 – WKb, 50 – WKc, 51 – WKd, 52 – WKe, 53 – WKf, 54 – SPC [26], 55 – SPC [36], 56 – SPC2 [37], 57 – TIPS [38], 58 – TIP3P [26], 59 – Wallquist [10], 60 – МП [24], 61 – МП [39], 62 – TIP4P [26], 63 – TIPS2 [26], 64 – TIPS2 [40], 65 – BF [26], 66 – MCY [29], 67 – Watts [12], 68 – RWK1 [12], 69 – RWK2 [12], 70 – BNS [12], 71 – ST2 [12], 72 – ST4 [8], 73 – ДМ [25], 74 – ДМ [39], 75 – RWL [12], 76 – HF [12], 77 – HF/D [12], 78 – NEMO [28].

при R_L = 3.55 Å, R_c = 6 Å, и собственной функции

$$\chi(r) = C\exp[-w(r - r_0)^2], \quad (4)$$

при C = 1, w = 1.5 Å, r_0 = 4.5 Å. В качестве модели мы произвольным образом взяли SPC2 [5]. Оказалось, что функции $U(r)$ совпадают в пределах точности расчетов как между собой, так и с функцией $U(r)$ стандартной модели SPC2. В то же время хорошо известно, что выбор "удачной" функции для описания дисперсионного вклада играет решающую роль для совпадения данных МД с результатами физического эксперимента, в том числе и при создании потенциалов ab initio, где отсутствие параметризации потенциалов, необходимое при создании эмпирических и полуэмпирических функций взаимодействия, по существу, подменяется перебором разных функций дисперсионного взаимодействия [1, 21]. Это противоречие кажущееся. Оно устраняется правильным объяснением наблюдаемого: при $r < r_m^{\text{неэл}}$ дисперсионный вклад становится велик по модулю, что изменяет крутизну отталкивательной ветви потенциала *2* на рис. 1 и соответственно крутизну такой же ветви потенциала *3* и значение $U'(r_\sigma)$.

Связь крутизны потенциала $U(r)$ с существованием и высотой второго максимума g_{OO}^{2m} можно считать надежно установленной [3, 7, 10], в том числе и для очень специфических потенциалов [22]. В то же время функции $U(r)$ имеют точки перегиба, лежащие в области границы между первой и второй координационными сферами r_{infl} = = 3.0–3.2 Å (рис. 1). Подобно тому, как свойства функции $U(r)$ при $r_\sigma \le r \le r_m$ (при $r < r_\sigma$ значение $g_{OO}(r) \equiv 0$) определяют положение первого максимума $g_{OO}(r)$ (r_{OO}^{1m}) и его высоту (g_{OO}^{1m}), можно полагать, что ее свойства вблизи r_{infl} имеют такое же значение в отношении второго максимума. Но состояние молекул воды в первой координационной сфере (характер координации, динамика), как установлено на качественном уровне [6, 7, 11, 15, 16, 23], влияет и на их состояние во второй координационной сфере. Поэтому интуитивно казалась вероятной связь между $U'(r_\sigma)$ и $U'(r_{infl})$. И действительно, мы обнаружили, что такая корреляция существует для 61 модели (табл. 1, корреляция III: 54 – модель Уоллквиста [10], 55 – Маленкова–Полтева (МП) [12], 56 – TIPS2 [12], 57 – MCY [12], 58 – RWK1 [12], 59 – RWK2 [12], 60 – RWK2 [13], 61 – модель Эванса [14]).

Если изложенные выше качественные физические соображения достаточно правильны, то должны найтись и корреляции между свойствами "компьютерной" воды, рассчитанными в МД-эксперименте, и характеристическими параметрами

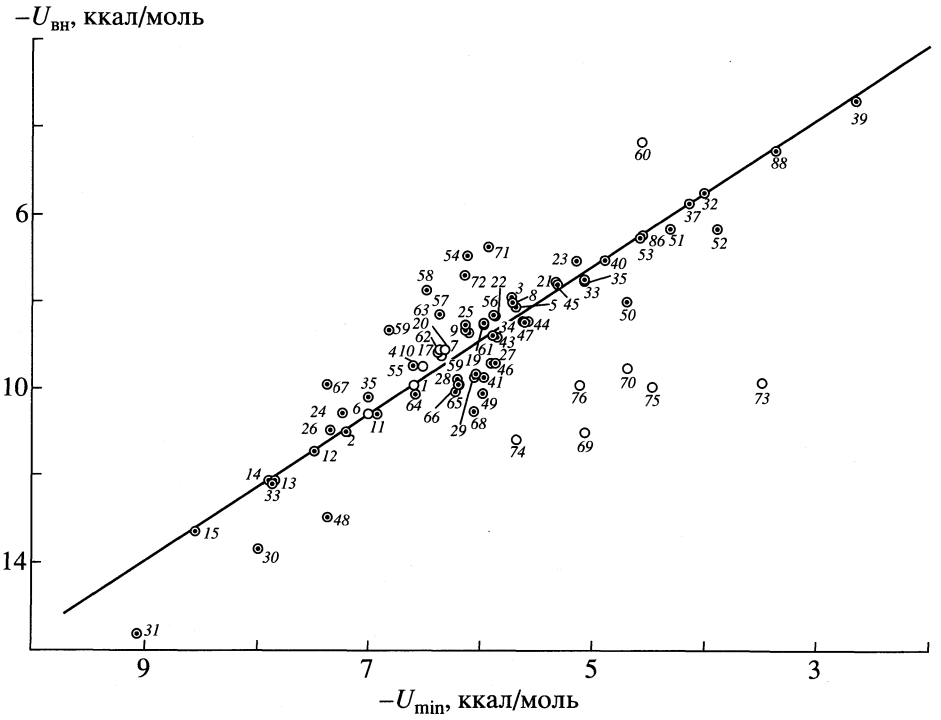


Рис. 2. Корреляционная зависимость между U_{min} и $U_{вн}$: *54* – Watts [12], *55* – RWK1 [12], *56* – RWK2 [12], *57* – RWL [12], *58* – BNS [12], *59* – ST2 [12], *60* – HF [12], *61* – HF/D [12], *62* – МП [24], *63* – ДМ [25], *64* – SPC [26], *65* – TIP4P [26], *66* – TIPS2 [26], *67* – Wallquist [10], *68* – BF [26], *69* – WK[27], *70* – NEMO [28], *71* – MCY-F [29], *72* – RWK2-F [30], *73* – Wallquist-P [10], *74* – SRWK2-P [27], *75* – TIP4P-P [15], *76* – (MCY)mod-FP [31].

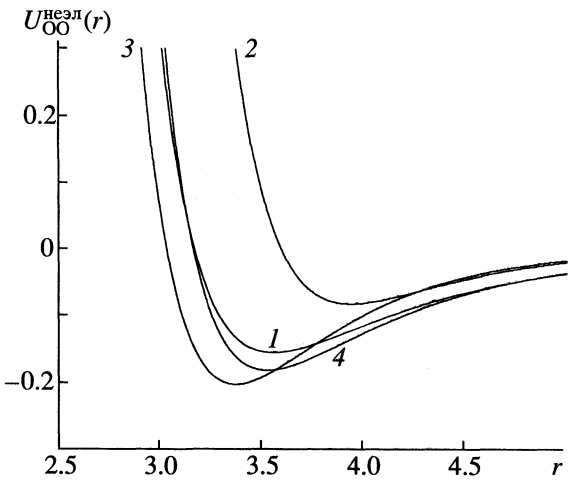


Рис. 3. Функции $U_{OO}^{неэл}(r)$ для потенциала (5); *1*, *2* и *3* – модели *A*1, *A*2, *A*3 соответственно ($A = 1.2 \times 10^7$, 0.8×10^7 и 0.25×10^7, B = 100, 700 и 600; α = 5, 4.4 и 4.55, β = 1.3, 1.8 и 1.8); *4* – $U_{OO}^{ЛД}(r)$ (2), модель SPC2, σ = 3.166 Å, ε = 0.6502 кДж/моль.

функции $U(r)$. Действительно, удалось найти 36 таких корреляций, некоторые из них мы рассмотрим. Их список и список моделей, номерам которых соответствуют номера точек на графиках, даны в табл. 1.

1. Корреляция $U_{вн} - U_m$ (рис. 2). Значения $U_{вн}$ в литературе для данной модели имеются, как правило, лишь как результат единственного расчета методом МД или Монте-Карло (МК). Однако для SPC есть данные 10 работ, что позволяет составить представление о степени надежности таких расчетов. Так, приводимые значения в этих работах лежат в пределах от –9.01 [5] до –10.23 ккал/моль [32], что много больше указываемой авторами работ ошибок, например, ±0.05 ккал/моль [33]. Среднее из них составляет –9.92 ккал/моль. Можно считать, что результаты наших расчетов для разных моделей имеют примерно одинаковые ошибки. Поэтому при использовании наших данных коэффициенты корреляции (K) получаются значительно выше, чем при использовании только литературных (кстати, и их массивы существенно меньше, табл. 1, корреляция IV: модель № 60 представляет неверный потенциал Хартри–Фока, № 69 – неправильный расчет $U_{вн}$). Из рис. 2 видно, что модели, учитывающие поляризуемость молекул, образуют самостоятельную группу (№ 70, 73–76). Это естественно, так как они учитывают многочастичные эффекты, тогда как остальные только реагируют на них de facto [23].

2. Корреляция $U_{вн} - U'(r_\sigma)$. Хороший коэффициент корреляции (табл. 1, корреляция V) для этой зависимости позволяет проверить ее наличие для случаев, когда некулоновское взаимодействие атомов кислорода не описывается потенциалом (2). Мы взяли не встречающийся в литературе потенциал

$$U_{OO}^{неэл}(r) = A\exp(-\alpha r) - B\exp(-\beta r) \qquad (5)$$

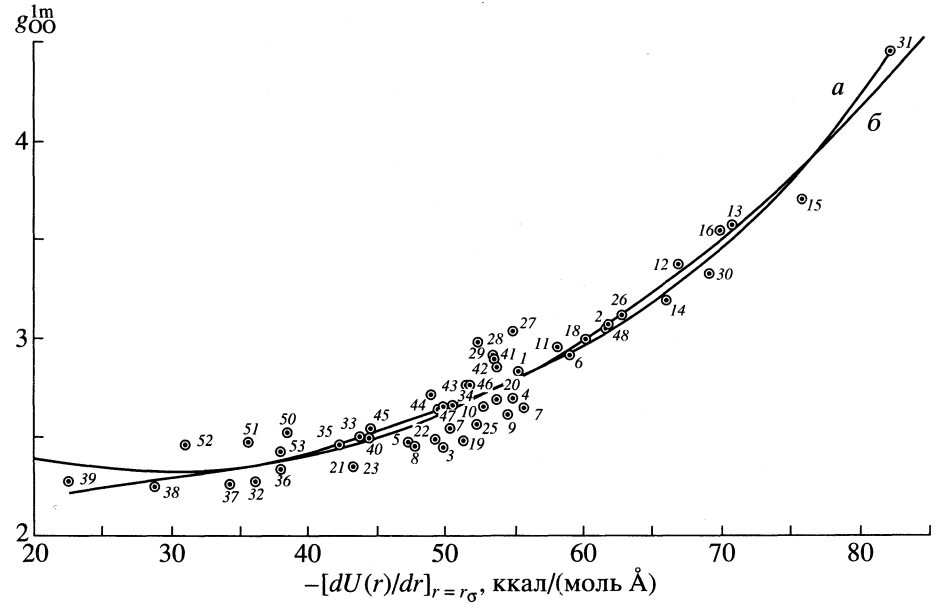


Рис. 4. Корреляционная зависимость между g_{OO}^{1m} и $U'(r_\sigma)$: а – экспоненциальная: $y = y_0 + A\exp[(x - x_0)/B]$, y_0 = 2.03608, x_0 = 35.44361, A = 0.32398, B = 23.46193; б – уравнение (6); номера точек соответствуют номерам моделей в табл. 1.

Таблица 2. Условные коэффициены чувствительности для некоторых трех- и четырехточечных жестких моделей воды

Переход	$\Delta U_{min}/\Delta x$	$\Delta r_{min}/\Delta x$	$\Delta r_\sigma/\Delta x$	$\Delta(2l_1/l)/\Delta x$	$\Delta U_{вн}/\Delta x$	$\Delta g_{OO}^{1m}/\Delta x$	$\Delta g_{OO}^{2m}/\Delta x$	$\Delta(g_{OH}^{1m}/g_{OH}^{2m})/\Delta x$	$\Delta(g_{HH}^{1m}/g_{HH}^{2m})/\Delta x$
				$x = q_H$					
SPC ⟶ SPC2	−42.753	−1.377	−1.239	1.471	−83.132	15.942	5.072	6.078	2.946
TIPS ⟶ TIPSa	−38.031	−1.412	−1.229	−0.083	−68.890	11.765	3.529	5.542	2.045
TIP4Pf ⟶ TIP4P	−27.037	−1.205	−1.054	0.040	−52.012	9.199	3.109	4.521	0.888
TIP4Ph ⟶ SRWK2	−20.780	−1.260	−1.074	0.045	−38.162	4.707	2.226	3.126	0.172
WKa ⟶ WK	−31.322	−0.900	−0.815	0.019	−37.046	14.000	4.000	4.634	1.652
				$x = r_{OH}$					
SPCa ⟶ SPC	−21.262	−0.841	−0.710	−0.002	−41.882	8.411	2.336	4.470	1.190
SPCc ⟶ SPCb	−21.892	−0.818	−0.696	−0.192	−43.557	8.645	2.570	5.004	0.988
BFa ⟶ BF	−25.200	−1.071	−0.821	0.000	−8.536	10.714	0.000	4.933	−3.351
				$x = r_{OM}$					
TIP4P ⟶ TIP4Pb	20.159	0.491	0.603	0.213	39.110	−6.364	−2.182	−2.953	−1.429
TIP4Pf ⟶ TIP4Ph	13.532	0.573	0.662	0.146	21.511	0.182	−0.909	−0.876	−0.328
WKa ⟶ WKb	27.508	0.680	0.714	0.166	57.361	−6.800	−2.400	−2.866	−1.184
				$x = \angle HOH$					
SPCb ⟶ SPC	0.086	0.001	0.002	0.000	0.135	−0.016	−0.002	−0.014	−0.002
SPCc ⟶ SPCa	0.081	0.002	0.002	−0.016	0.121	−0.014	0.000	−0.010	−0.004
BFb ⟶ BFa	0.078	0.000	0.001	0.001	−0.122	0.125	0.000	−0.005	0.007
				$x = A_{12}$ ($\times 10^6$)					
BFb ⟶ BFf	5.646	0.657	0.553	−0.009	4.225	−2.273	−1.263	−1.525	−0.665
BFc ⟶ BFg	5.258	0.631	0.551	−0.053	9.053	−2.525	−1.010	−1.515	−0.455
BFd ⟶ BFe	4.909	0.631	0.548	0.378	20.521	−2.273	−1.263	−1.067	−0.221
				$x = A_6$ ($\times 10^3$)					
BFc ⟶ BFb	−2.401	−0.137	−0.103	0.014	−6.128	0.855	0.000	0.243	0.146
BFd ⟶ BFc	−2.318	−0.145	−0.108	0.019	−3.911	1.000	0.091	0.433	0.243
BFe ⟶ BFg	−2.192	−0.145	−0.107	−0.136	−8.039	0.909	0.182	0.272	0.159
BFg ⟶ BFf	−2.270	−0.128	−0.103	0.029	−7.763	0.940	−0.085	0.240	0.075
				$x = \varepsilon$					
TIPSa ⟶ TIPSc	12.518	2.084	1.858	0.001	18.051	−4.834	−3.021	−3.716	−0.785
SPC2b ⟶ SPC2	16.860	2.060	1.824	0.010	30.204	−3.020	−3.571	−5.330	−3.104
SPCe ⟶ SPCd	11.680	2.033	1.820	0.034	15.102	−4.669	−2.747	−3.648	−0.979
				$x = \sigma$					
SPCe ⟶ TIPS	8.481	1.204	1.057	0.018	14.145	−3.673	−1.429	−2.283	−0.729
TIPSb ⟶ TIPSa	9.672	1.180	1.031	−0.030	17.072	−4.969	−1.242	−2.552	−1.099
TIPSP ⟶ TIPSc	8.794	1.196	1.047	−0.030	15.216	−3.261	−1.398	−2.233	−0.401

Примечание. В случаях, когда на графике $g_{OO}(r)$ второй максимум отсутствовал, принималось g_{OO}^{2m} (4.5 Å). Размерности: U, ε – ккал/моль; q – e; r_i, σ – Å; углы – град; A_{12} – Å^{12}, A_6 – Å^6.

и подобрали его параметры так, чтобы в модели А1 было максимальное совпадение с $U_{OO}^{ЛД}(r)$ модели SPC2 при $r \le \sigma$ (рис. 3), а в моделях А2 и А3 значение $r_\sigma^{неэл} > \sigma$ и $r_\sigma^{неэл} < \sigma$ соответственно. Кулоновские вклады считались тождественными таковым для SPC2. Чтобы обеспечить бóльшую чувствительность коэффициентов корреляции к изменению формата массива, было взято 15 моделей, полученных одновременным изменением q_H и ε при условии $q_H^2/\varepsilon = \text{const}$ [9], что позволяет изменять $U'(r_\sigma)$ при $r_\sigma = \text{const}$ и $r_m = \text{const}$. Для этого массива $K = 0.97$ [34]. Увеличение массива на 20% включением моделей А1–А3 приводит к $K = 0.95$, т.е. наши выводы не зависят от вида функции $U_{OO}^{неэл}(r)$.

3. Корреляция $g_{OO}^{1m} - U'(r_\sigma)$ (табл. 1, корреляция VI). В этом случае уравнение регрессии нелинейно. По-видимому, для практических целей годится и более простая аппроксимация параболой (рис. 4):

$$y = 2.95381 - 0.04229x + 7.12958 \times 10^{-4}x^2. \quad (6)$$

4. Корреляция $g_{OO}^{2m} - U'(r_{infl})$ (табл. 1, корреляция VII). В отличие от предыдущей, уравнение регрессии здесь линейно. Ранее [3] была сделана попытка найти корреляцию между g_{OO}^{2m} и довольно сложным параметром L, который включает $U'(r_{infl})$ как один из сомножителей. Параметр оказался не особенно удачным, но идея его создания представляется правильной (этому вопросу посвящено отдельное сообщение [34]). Отметим, что корреляция $g_{OO}^{2m} - U'(r_{infl})$, совместно с корреляцией $U'(r) - U'(r_{infl})$ (табл. 1), позволяет сразу разрешить недоумение авторов [18]. При использовании уравнения (2) в качестве слагаемого потенциала $U(r)$ авторы [18] получили результат: при $A_6 = 133.8$ ккал/моль второй максимум $g_{OO}(r)$ при $r \cong 4.5$ Å существует, а при $A_6 = 117.1$ ккал/моль – отсутствует, это они не смогли объяснить. Между тем, как показывают элементарные выкладки, для потенциала (2): $U'(r) = -6A_6^{13/6}/A_{12}^{7/6}$, что и объясняет их результат.

Полученные результаты могут быть использованы при создании новых и репараметризации известных жестких трех- или четырехточечных моделей. Допустим предложена новая трех- или четырехточечная жесткая эмпирическая модель. Тогда непосредственно с помощью табл. 1 можно, не проводя МД- или МК-эксперимента, установить, дает ли она совпадение ФРР и $U_{вн}$ с экспериментальными: $g_{OO}^{1m} \approx 2.4$, $g_{OO}^{2m} \approx 1.10$, $g_{OH}^{1m}/g_{OH}^{2m} \approx 0.67$, $U_{вн} \approx -10$ ккал/моль [35]. Для этого: а) из функции $U(r)$, минимизированной для *транс*-димера, находим U_m, $U'(r_\sigma)$, $U'(r_{infl})$; б) проверяем существование корреляций II и III; в) по корреляции IV находим $U_{вн}$ и проверяем ее по корреляции V, т.к. возможны "выбросы" значений (рис. 2); г) по корреляциям VI–VIII находим остальные интересующие нас величины (табл. 1). Если все в порядке, то можно проводить запланированный МД-эксперимент. Если нет, то необходимо обратиться к УКЧ [3, 41], репрезентативный набор которых приведен в табл. 2.

Данные табл. 2 – надежная сравнительная характеристика поведения разных потенциалов при изменении их параметров. Одновременное снижение (увеличение) $U_{вн}$ и максимумов ФРР возможно лишь в случаях совпадения знаков соответствующих УКЧ. Но как видно из табл. 2, для трехточечных моделей знаки всегда разные, а для четырехточечных они совпадают только в ограниченном числе случаев. Отсюда следует, что практически невозможно подобрать параметры модели так, чтобы она удовлетворяла физическому эксперименту и необходимо искать другую модель. Этот вывод согласуется с отмеченной в литературе [42] невозможностью параметризировать трехточечные модели по льду 1h и заключением [43] о том, что удовлетворительную модель, учитывающую поляризуемость, можно создать только на базе четырехточечных моделей, равно как и с выводами [35]. Заслуживает внимания, однако, попытка улучшить и трех-, и четырехточечные жесткие модели учетом некулоновского взаимодействия атомов O…H. Работа в этом направлении ведется.

В заключение отметим, что наш подход применим и в случае более сложных молекул, например, CH_3OH, $(CH_3)_2CO$ и т.д., но, конечно, поиск корреляций и анализ УКЧ в этом случае становиться более трудоемким. Так, для трехточечной модели CH_3OH с потенциалами ЛД для взаимодействий кислород–кислород (σ_1) и $CH_3…H_3$ (σ_2) УКЧ по $\Delta\sigma_1$ существенно больше (по модулю), чем по $\Delta\sigma_2$. Но увеличение затрат труда здесь оправдано тем, что соответственно возрастает и сложность МД-эксперимента.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32064).

СПИСКОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Millot C., Soetens J.C., Martins Costa M.T.C. et al.* // J. Chem. Phys. A. 1998. V. 102. № 4. P. 754.
2. *Matyushov D.W., Schmid R.* // Ber. Bun. Phys. Chem. 1994. B. 98. № 12. S. 1589.
3. *Петренко В.Е., Дубова М.Л., Кесслер Ю.М. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. №. 12. С. 2191.

4. *Вайсман И.И.* Динамика сольватных оболочек и структурные особенности смеси ион Na^+–вода–ГМФТ (молекулярно-динамический эксперимент): Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХНР АН СССР, 1989. 120 с.
5. *Zhu S.-B., Singh S., Robinson G.W.* // Adv. Chem. Phys. 1993. V. 85. P. 627.
6. *Watanable K., Klein. M.L.* // Chem. Phys. 1989. V. 131. № 2/3. P. 157.
7. *Astrand P.O., Wallqvist A., Karlstrom G.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 2. P. 1262.
8. *Head-Gordon T., Stillinger F.H.* // Ibid. 1992.V. 96. № 3. P. 1832.
9. *Кесслер Ю.М., Петренко В.Е., Дубова М.Л., Киселев М.Г.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 630.
10. *Wallqvist A., Berne D.J.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 51. P. 13841.
11. *Finney J.L., Quinn J.E., Baum J.O.* // Water Sci. Rev. 1985. V. 1. P. 93.
12. *Reimers J.R., Watts R.O., Klein M.L.* // Chem. Phys. 1982. V. 64. № 1. P. 95.
13. *Lybrand T.P., Kollman P.A.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 2923.
14. *Evans M.W.* // J. Mol. Liquids. 1986. V. 32. P. 173.
15. *Sprik M., Klein M.L.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 12. P. 7556.
16. *Cieplak P., Kollman P., Lybrand T.* // Ibid. 1990. V. 92. № 11. P. 6755.
17. *Rullman J.A.C., Van Duijnen P.T.* // Mol. Phys. 1988. V. 63. № 3. P. 451.
18. *Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E., Watts R.O.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 11. P. 4455.
19. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 280 с.
20. *Rahman A., Stillinger F.A.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 7. P. 3336.
21. *Millot C., Stone A.J.* // Mol. Phys. 1992. V. 77. № 3. P. 439.
22. *Blum L., Degreve L.* // Ibid. 1996. V. 88. № 2. P. 585.
23. *Петренко В.Е., Дубова М.Л., Кесслер Ю.М., Перова М.Ю.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 662.
24. *Poltev V.I., Grokhlina T.I., Malenkov G.G.* // J. Biomol. Struct. and Dynamics. 1984. V. 2. P. 413.
25. *Дьяконова Л.П., Маленков Г.Г.* // Журн. структур. химии. 1979. Т. 20. С. 854.
26. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et. al.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 926.
27. *Sprik M.* // Ibid. 1991. V. 95. № 9. P. 6762.
28. *Astrand P.O., Wallqvist A., Karlstrom G.* // Ibid. 1994. V. 100. № 2. P. 1262.
29. *Lie G.C., Clementi E.* // Phys. Rev. 1986. V. A33. № 2. P. 2679.
30. *Reimers J.R., Watts R.O.* // Chem. Phys. 1984. V. 91. № 2. P. 201.
31. *Gorongiu G.* // Int. J. Quant. Chem. 1992. V. 42. № 5. P. 1209.
32. *Del Buono G.S., Rossky P.J., Schnitker J.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 5. P. 4055.
33. *Van Belle D., Froeyen M., Lippens G., Wodak S.J.* // Mol. Phys. 1992. V. 77. № 2. P. 239.
34. *Абакумова Н.А., Кесслер Ю.М., Петренко В.Е. и др.* // Вестн. ТГТУ. 2001. Т. 7. № 2.
35. *Петренко В.Е., Дубова М.Л., Кесслер Ю.М., Перова М.Ю.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 1957.
36. *Wallqvist A., Teleman O.* // Mol. Phys. 1991. V. 74. № 3. P. 515.
37. *Vaisman I.I., Berkowitz M.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 20. P. 7889.
38. *Pettitt B.M., Rossky P.J.* // J. Chem. Phys., 1982. V. 77. № 3. P. 1451.
39. *Бушуев Ю.Г., Железняк Н.И* // Межвузовский сб. науч. тр. "Специфика сольватационных процессов в растворах". Иваново, 1991. С. 4.
40. *Jorgensen W.L.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 8. P. 4156.
41. *Антипова М.Л.* Закономерности проявления свойств функций потенциальной энергии парного взаимодействия в жидкой воде: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 2000, 156 с.
42. *Brodholt J., Sampoli M., Vallauri R.* // Mol. Phys. 1995. V. 85 .№ 1. P. 81.
43. *Brodholt J., Sampoli M., Vallauri R.* // Ibid. 1995. V. 86. № 1. P. 149.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 278–283

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.12.012:546.654'73'711'21

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СМЕШАННЫХ МАНГАНИТОВ $Nd_{1-x}M_xMnO_{3\pm\delta}$ (M = Na, K, Ag, $0 \le x \le 1$)

© 2002 г. Е. А. Филонова*, Н. А. Зайцева, А. Н. Петров***

**Уральский государственный университет, Екатеринбург*

***Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург*

E-mail:helen.filonova@usu.ru

Поступила в редакцию 22.03.2001 г.

Изучены фазовые равновесия и кристаллическая структура фаз переменного состава, образующихся в системах $Nd_{1-x}Na_xMnO_3$, $Nd_{1-x}K_xMnO_3$ и $Nd_{1-x}Ag_xMnO_3$ ($0.0 \le x \le 1.0$) на воздухе при температуре 1100°C. В интервале составов $0 \le x \le 0.15$ установлено образование твердых растворов $Nd_{1-x}M_xMnO_3$ (M = Na, K) с орторомбической структурой. Отмечено, что по мере возрастания x происходит фазовый переход из орторомбической в ромбоэдрическую структуру: устойчивая ромбоэдрическая фаза для $Nd_{1-x}Na_xMnO_3$ наблюдается в интервале составов $0.15 < x \le 0.45$, а для $Nd_{1-x}K_xMnO_3$ – $0.15 < x \le 0.25$. Установлено, что образование твердых растворов с орторомбической структурой в системе $Nd_{1-x}Ag_xMnO_3$ отмечается лишь в узком интервале составов $0.0 \le x \le 0.10$.

Разнообразное применение сложных оксидов на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) и переходных 3*d*-металлов обусловлено их устойчивостью к окислительным средам, высокой электропроводностью и каталитической активностью в реакциях окисления органических веществ и дожига выхлопных газов. Частичное замещение ионов редкоземельных элементов на ионы щелочных металлов часто приводит к резкому изменению физико-химических свойств материала, например, значительному увеличению каталитической активности [1]. Допирование также оказывает существенное влияние на электрические и магнитные свойства, в частности, на эффект гигантского магнитосопротивления [2].

Успешная эксплуатация твердофазных материалов на основе допированных манганитов редкоземельных металлов невозможна без знаний условий их получения, границ устойчивости и влияния природы допирующего катиона на кристаллическую структуру и свойства манганита при различных режимах работы. Изложенное выше в полной мере относится к манганитам РЗЭ $Ln_{1-x}M_xMnO_3$, содержащим моновалентные ионы M = Ag, Na, K.

Анализ литературных данных по исследуемой системе показывает, что наиболее изученным соединением является манганит неодима $NdMnO_3$ [3–6], который обладает орторомбической перовскитоподобной структурой при ~20°C (пространственная группа *Pbnm*). При возрастании температуры до 870°C (или увеличении концентрации ионов Mn^{4+}) происходит переход к ромбоэдрической перовскитоподобной структуре.

Кристаллическая структура допированных манганитов неодима изучалась ранее только для $Nd_{1-x}Ca_xMnO_3$ и $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ [7].

Согласно [8] однофазные образцы $La_yM_xMn_wO_3$ образуются при $x \le 0.2$ для M = Na, K и при $x \le 0.1$ для M = Rb. В [9] описан синтез образцов состава $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ и показано, что максимально возможное замещение лантана на серебро составляет $x = 0.18$. Согласно [10] возможно образование однофазных соединений $Pr_{1-x}K_xMnO_3$ вплоть до $x \le 0.175$. Моновалентное замещение неодима в $NdMnO_3$ почти не исследовано, хотя есть данные о влиянии калия на каталитическую активность $Nd_{1-x}K_xMnO_3$ при окислении этана [11].

Настоящая работа посвящена изучению областей гомогенности и определению кристаллической структуры однофазных манганитов неодима переменного состава ($0.0 \le x \le 1.0$) $Nd_{1-x}Na_xMnO_3$, $Nd_{1-x}K_xMnO_3$ и $Nd_{1-x}Ag_xMnO_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $Nd_{1-x}M_xMnO_3$ (M = Na, K в интервале составов $0.0 \le x \le 0.5$ с шагом 0.05) были синтезированы по стандартной керамической технологии. Исходными веществами для синтеза являлись оксид Nd_2O_3 (99.99% чистоты), карбонаты Na_2CO_3 и K_2CO_3 и оксид Mn_2O_3 (все – квалификации "ч. д. а."), предварительно прокаленные на воздухе в течение 2 ч для удаления адсорбированных газов и воды: Nd_2O_3 – при 1200; Mn_2O_3 – при 750 и карбонаты – при 400°C. Требуемые навески оксида марганца и карбонатов вычисляли по известной навеске Nd_2O_3, как наиболее гигроскопичного из компонентов.

Исходные вещества смешивали, тщательно перетирали в агатовой ступке и отжигали в несколько стадий в интервале 850–1100°C. Время отжига на последней стадии составляло от 150 до

300 ч (до постоянства рентгенограммы) с последующей закалкой на воздухе.

Соединения $Nd_{1-x}Ag_xMnO_3$ не могли быть получены с использованием керамической технологии, поэтому для их приготовления использовался метод самораспространяющегося синтеза [9]. Навески Nd_2O_3 и $AgNO_3$ растворяли при нагревании в разбавленной азотной кислоте, приливали необходимое количество раствора $Mn(NO_3)_2$ известной концентрации. К полученной смеси добавляли водный 10%-ный раствор поливинилового спирта в пропорции 1 : 1. Вязкий раствор выпаривали, полученный порошок отжигали при 700°C в течение 2–3 ч. Однофазные образцы были дополнительно отожжены при 1100°C в течение 3 ч.

Фазовый состав контролировали рентгенографически с использованием дифрактометра ДРОН-3 УМ в CuK_α-излучении. Расчеты кристаллической структуры выполняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда [12] с использованием программы Fullprof [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система $Nd_{1-x}Na_xMnO_3$

Для установления границы области гомогенности в системе $Nd_{1-x}Na_xMnO_3$, были синтезированы образцы в интервале $0.0 \le x \le 0.5$ с шагом 0.05 (в интервале $0.16 \le x \le 0.20$ с шагом 0.01).

По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что однофазными являются образцы вплоть до $x = 0.45$. Рентгенограмма образца $Nd_{0.5}Na_{0.5}MnO_3$ наряду с перовскитной фазой содержала также рефлексы гидроксида натрия и оксида марганца Mn_3O_4. Таким образом, область гомогенности, полученная нами для данной системы, значительно превышает аналогичные области, показанные в литературе для системы $La_{1-x}Na_xMnO_3$. Для нее предельным является состав $La_{0.7}Na_{0.3}MnO_3$, полученный по стандартной керамической технологии [14, 15]. Этот факт можно объяснить, рассматривая кристаллографические радиусы соответствующих металлов (табл. 1): разница между радиусами ионов лантана и натрия превышает разницу между радиусами ионов натрия и неодима.

Согласно рентгенографическим исследованиям было установлено, что образцы $Nd_{1-x}Na_xMnO_3$ сохраняют орторомбическую структуру до $x = 0.15$ (пространственная группа *Pbnm*), свойственную при данных условиях [5, 6] недопированному $NdMnO_3$, а образцы при $0.15 < x \le 0.45$ являются ромбоэдрическими (пространственная группа $R\bar{3}c$). Таким образом, сделан вывод о существовании структурного фазового перехода $O \longrightarrow R$ при $x = 0.15$. Аналогичный структурный переход наблюдали авторы [17] у монокристаллических образцов $La_{1-x-y}Na_xMnO_3$ и $La_{1-x}Na_xMn_{1-z}O_3$ ($0.02 \le x \le 0.14$, $0 \le y \le 0.05$, $0 \le z \le 0.08$).

Таблица 1. Ионные радиусы по Шеннону–Прувиту [16]

Ион	r, Å	Ион	r, Å
Nd^{3+}	1.12	Ag^+	1.30
Pr^{3+}	1.14	Rb^+	1.60
La^{3+}	1.18	Mn^{3+}	0.58_{LS}, 0.65_{HS}
Na^+	1.16	Mn^{4+}	0.54
K^+	1.51	O^{2-}	1.40

Таблица 2. Длины связей (Å) и углы между ними (град) для орторомбической структуры твердых растворов $Nd_{1-x}M_xMnO_3$ (M = Na, K)

x	Mn–O1	Mn–O2	Mn–O2	Mn–O1–Mn	Mn–O1–Mn
M = Na					
0.0	1.96	2.18	1.83	149.3	159.9
0.01	1.97	2.43	1.59	147.9	156.5
0.05	2.03	2.25	1.68	138.1	175.8
0.10	2.01	2.15	1.76	143.6	170.6
0.15	1.98	2.02	1.88	157.4	165.0
M = K					
0.01	1.98	2.08	1.92	145.6	160.3
0.05	1.99	2.13	1.85	145.2	163.6
0.10	1.97	2.01	1.90	149.0	170.6
0.15	2.00	2.00	1.90	146.3	172.9

Таблица 3. Длины связей (Å) и углы между ними (град) для ромбоэдрической структуры твердых растворов $Nd_{1-x}M_xMnO_3$ (M = Na, K)

x	Mn–O	Nd–O	Nd–O	Nd–O	O–Mn–O
M = Na					
0.20	1.95	2.41	2.74	3.04	90.85
0.25	1.95	2.37	2.73	3.05	90.81
0.30	1.95	2.35	2.74	3.07	90.96
0.35	1.95	2.38	2.73	3.05	90.88
0.40	1.95	2.34	2.74	3.08	91.06
0.45	1.94	2.42	2.73	3.00	90.67
M = K					
0.20	1.97	2.36	2.77	3.08	90.25
0.25	1.98	2.29	2.76	3.16	91.39

Для всех однофазных образцов $Nd_{1-x}Na_xMnO_3$ были рассчитаны параметры кристаллической структуры (табл. 2–5, рис. 1, 2). В образцах, обладающих орторомбической структурой (табл. 2) наблюдается постепенное изменение параметров ячейки по мере роста степени замещения x. При-

Таблица 4. Параметры орторомбической структуры твердых растворов $Nd_{1-x}M_xMnO_3$ (M = Na, K)

x	R_f	$-X$(Nd)	Y(Nd)	X(O1)	Y(O1)	$-X$(O2)	Y(O2)
M = Na							
0.0	4.23	0.0134(8)	0.0657(4)	0.0934(4)	0.4794(4)	0.275(4)	0.313(3)
0.01	5.11	0.0069(5)	0.0614(5)	0.0776(4)	0.4397(5)	0.143(4)	0.258(3)
0.05	6.26	0.0072(4)	0.0577(3)	0.1210(2)	0.4675(4)	0.2230(4)	0.2952(4)
0.10	7.12	0.0072(6)	0.0479(5)	0.1128(4)	0.4756(5)	0.2460(4)	0.2945(3)
0.15	8.71	0.0886(5)	0.0408(4)	0.0889(3)	0.4848(4)	0.2742(5)	0.2914(3)
M = K							
0.01	4.54	0.0125(6)	0.0635(5)	0.1052(5)	0.4748(5)	0.286(6)	0.301(4)
0.05	6.40	0.0094(6)	0.0589(6)	0.1077(5)	0.4797(4)	0.270(3)	0.302(3)
0.10	7.25	0.0296(5)	0.0447(5)	0.0850(6)	0.4537(5)	0.222(4)	0.237(7)
0.15	8.50	0.0106(5)	0.0440(4)	0.1050(4)	0.4829(3)	0.259(4)	0.272(4)

чем существенное влияние на величины параметров оказывает даже незначительное введение натрия в структуру манганита неодима (x = 0.01). Все образцы в интервале составов $0.0 \le x \le 0.15$ обладают O'-ромбическими искажениями ($c/\sqrt{2} < a < b$), обусловленными согласно [18] упорядочением d_z^2-орбиталей ионов трехвалентного марганца.

С приближением к пограничному составу x = = 0.15 разница между параметрами $c/\sqrt{2}$ и a уменьшается. Это связано с тем, что по мере роста замещения неодима на натрий резко уменьшается концентрация ионов Mn^{3+} в $Nd_{1-x}Na_xMn^{3+}_{1-2x}Mn^{4+}_{2x}O_3$. Это вызывает уменьшение O'-ромбических искажений, что, в свою очередь, приводит к переходу в O-ромбическую структуру ($a < c/\sqrt{2} < b$) при x = = 0.15, в которой анионный октаэдр кооперативно искажен для обеспечения более плотной упаковки вокруг катиона в A-узле. Дальнейшее увеличение содержания натрия (уменьшение концентрации ионов Mn^{3+} и увеличение Mn^{4+}) приводит к снятию

Таблица 5. Параметры ромбоэдрической структуры твердых растворов $Nd_{1-x}M_xMnO_3$ (M = Na, K)

x	R_f	X(O1)	R_f	X(O1)
	M = Na		M = K	
0.20	3.10	0.558(6)	4.83	0.566(5)
0.25	2.6	0.557(5)	1.84	0.580(5)
0.30	1.67	0.568(5)		
0.35	3.20	0.562(5)		
0.40	2.52	0.564(5)		
0.45	1.84	0.554(6)		

и орторомбических искажений – к переходу к ромбоэдрической структуре при $x \sim 0.155$.

В области составов $0.0 \le x \le 0.15$ наблюдается монотонное уменьшение объема элементарной ячейки (рис. 2). Это происходит несмотря на тот факт, что радиус иона натрия немного больше, чем радиус иона неодима. Возможно, уменьшение объема обусловлено переходом ионов Mn^{3+} с большим радиусом в ионы Mn^{4+}, радиус которых меньше (см. выше). Кроме того, на величине параметров также может сказываться уменьшение электростатического отталкивания внутри кислородной подрешетки. В то же время для ромбоэдрических образцов изменение параметров и объема ячейки является незначительным.

Система $Nd_{1-x}K_xMnO_3$

В системе $Nd_{1-x}K_xMnO_3$ были синтезированы образцы в интервале $0.0 \le x \le 0.5$ с шагом 0.05. В данной системе установленная область гомогенности меньше, чем в ранее рассмотренной Na-замещенной. Согласно рентгеновским данным однофазными являются образцы с $x \le 0.25$ (параметры кристаллической структуры однофазных образцов приведены в табл. 2–5 и на рис. 3, 4), при $x > 0.25$ на рентгенограммах зафиксированы кроме рефлексов перовскитной фазы, также рефлексы Mn_3O_4 и соединений калия.

Уменьшение области гомогенности при переходе от допирования натрием к допированию калием вполне объяснимо разницей в радиусах ионов (табл. 1): радиус иона калия значительно превышает радиус иона неодима. Эта зависимость находит подтверждение и в [9, 16], где определенная область гомогенности для соединений $La_{1-x}Na_xMnO_3$ значительно больше, чем для $La_{1-x}K_xMnO_3$ и для $La_{1-x}Rb_xMnO_3$.

Как и при допировании натрием, замещение неодима на калий приводит к переходу от ромби-

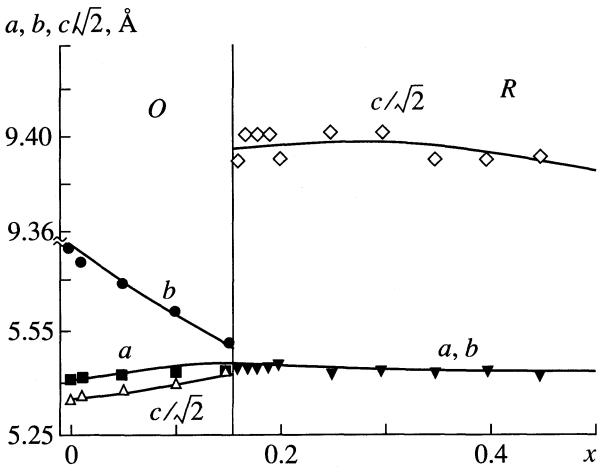


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов $Nd_{1-x}Na_xMnO_3$.

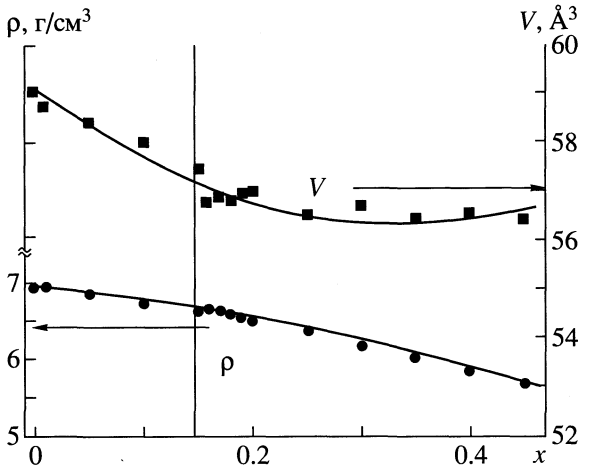


Рис. 2. Концентрационные зависимости плотностей (ρ) и объемов (V) элементарной ячейки (на формульную единицу) твердых растворов $Nd_{1-x}Na_xMnO_3$.

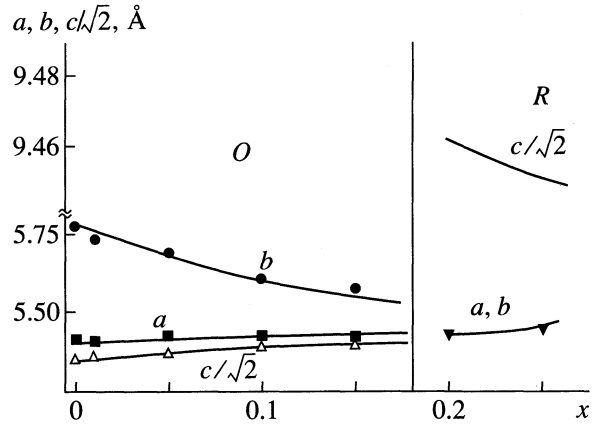


Рис. 3. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов $Nd_{1-x}K_xMnO_3$.

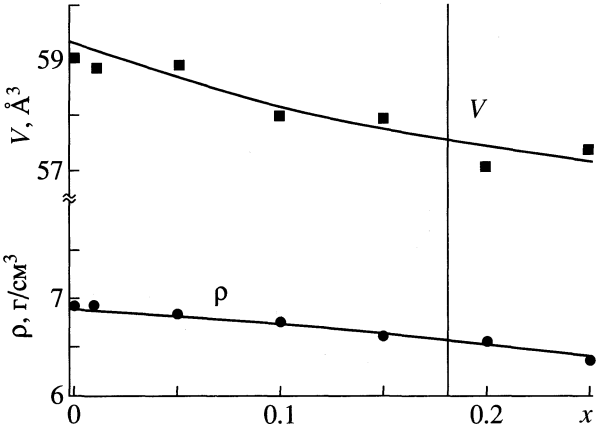


Рис. 4. Концентрационные зависимости объемов (V) элементарных ячеек (на формульную единицу) и плотностей (ρ) твердых растворов $Nd_{1-x}K_xMnO_3$.

ческой структуры, характерной для недопированного манганита неодима, к ромбоэдрической, причем этот переход происходит при той же степени замещения одновалентным ионом $x = 0.15$. Этот факт подтверждает предположение о том, что изменение структуры связано с уменьшением доли ян-теллеровских ионов Mn^{3+}, а их критическая концентрация для образцов без катионной нестехиометрии составляет около 30% [19].

Рассматривая параметры решетки, рассчитанные для однофазных образцов (рис. 3), можно заключить, что манганиты неодима калия $Nd_{1-x}K_xMnO_3$ ($0.0 \le x \le 0.15$) обладают O'-ромбической структурой. По мере роста допирования уменьшается доля ян-теллеровских ионов Mn^{3+}, и с приближением к пограничному составу $x = 0.15$ разница между параметрами $c/\sqrt{2}$ и a несколько уменьшается. Однако в отличие от Na-замещенной системы, перехода в O-ромбическую структуру не происходит (наблюдается сразу же переход к ромбической структуре). Дело в том, что O-ромбические искажения связаны с разницей в размере катиона сравнительно с анионом [17], а по мере увеличения доли калия в A-позиции эта разница уменьшается, поскольку ион калия по размеру близок с ионом кислорода (табл. 1). Исходя из этого понятен тот факт, что образец $Nd_{0.85}Na_{0.15}MnO_3$, обладает O-ромбической структурой, тогда как образец $Nd_{0.85}K_{0.15}MnO_3$ является O'-ромбическим.

Анализ изменения параметров ячейки (рис. 1, 3) и длин связей Mn–O (табл. 2, 3) при переходе от Na-допированных к K-допированным образцам для одних и тех же значений x позволяет заключить, что ян-теллеровское искажение октаэдров

Таблица 6. Параметры кристаллической структуры твердых растворов $Nd_{1-x}Ag_xMnO_3$

Параметр	$x = 0.0$	$x = 0.05$	$x = 0.10$
a, Å	5.402(2)	5.4253(9)	5.425(1)
b, Å	5.773(2)	5.5749(9)	5.507(1)
c, Å		7.637(1)	7.675(2)
$c/\sqrt{2}$, Å	5.36	5.40	5.43
V_{cell}, Å^3	236.26	230.97	229.29
V_{unil}, Å^3	59.07	57.74	57.32
ρ, г/см^3	6.95	7.06	7.06
X(Nd)	–0.0134(8)	–0.005(2)	–0.00189(8)
Y(Nd)	0.0657(4)	0.048(5)	0.034(2)
X(O1)	0.0934(4)	0.096(5)	0.08(2)
Y(O1)	0.4794(4)	0.487(6)	0.047(2)
X(O2)	–0.275(4)	–0.227(8)	–0.158(3)
Y(O2)	0.313(3)	0.293(7)	0.371(4)
R_f	4.23	5.16	6.56
Mn–O1, Å	1.91	1.92	1.97
Mn–O2, Å	1.85	2.24	3.01
Mn–O2, Å	1.82	1.71	0.94
Mn–O1–Mn, град	148.3	166.3	152.81
Mn–O2–Mn, град	159.9	175.3	152.29

MnO_6 значительно уменьшается с увеличением среднего размера иона в A-позиции. Эта закономерность наблюдалась также на манганитах неодима, замещенных щелочноземельными металлами [7].

Система $Nd_{1-x}Ag_xMnO_3$

Образцы $Nd_{1-x}Ag_xMnO_3$, в отличие от рассмотренных ранее, ввиду легкоплавкости серебра не могли быть получены по стандартной керамической технологии, поскольку данная методика требует высоких температур синтеза (1000–1100°C). Поэтому образцы $Nd_{1-x}Ag_xMnO_3$ (в интервале $0.0 \le x \le 0.5$ с шагом 0.05) были получены методом самораспространяющегося синтеза из полимерно-солевых композиций.

Рентгенофазовый анализ показал, что однофазными являются соединения $Nd_{1-x}Ag_xMnO_3$ при $x = 0.0$; 0.05; 0.1. Рентгенограммы образцов с $x > 0.1$ наряду с перовскитной фазой имели рефлексы, характерные для металлического серебра. Параметры кристаллической структуры однофазных образцов приведены в табл. 6.

Из представленных результатов видно, что все полученные образцы имеют ромбически искаженную перовскитную структуру. Причем, как и в случае допирования натрием, по мере роста степени допирования x O'-ромбические искажения изменяются на O-ромбические. В отличие от системы $Nd_{1-x}Na_xMnO_3$, где изменение структурных искажений происходит при $x = 0.15$, в неодим-серебряных манганитах переход $O' \longrightarrow O$ происходит при $x = 0.10$.

Отличительной особенностью системы $Nd_{1-x}Ag_xMnO_3$ является то, что по мере роста степени замещения x происходит не уменьшение плотности образцов, как в случаях с $Nd_{1-x}Na_xMnO_3$ и $Nd_{1-x}K_xMnO_3$, а некоторое ее увеличение. Очевидно это связано с тем, что при почти одинаковом уменьшении объема элементарной ячейки с увеличением x, изменение массы формульной единицы манганита серебра остается незначительным, поскольку атомная масса серебра, хоть и меньше атомной массы неодима, все же достаточно велика. В то же время атомная масса калия, а уж тем более натрия, в несколько раз меньше атомной массы неодима, поэтому по мере роста x уменьшение массы формульной единицы манганита происходит гораздо быстрее, чем ее объема.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-32070, 01-03-06007, 01-03-96453) и Фонда CRDF (США) (№ REC 005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Teraoka Y., Nakano K., Shangguan W.F. et al.* // Catal. Today. 1996. V. 27. № 1–2. P. 107.

2. *Nakamura Sh., Nanda K., Iida Sh.* // J. Magn. Mater. 1998. P. 117.
3. *Spacu P., Plostinaru S., Patron L. et al.* // Rev. Roum. Chim. 1991. V. 36. № 1–3. P. 5.
4. *Недилько С.А., Павлищук В.В., Зырянова Н.П.* // Укр. хим. журнал. 1980. Т. 46. № 11. С. 1137.
5. *Kamegashira N., Miyazaki Y.* // Mat. Res. Bull. 1984. V. 13. P. 2101.
6. *Cherepanov V.A., Barkhatova L.Yu., Petrov A.N.* // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. № 3. P. 229.
7. *Millange F., Caignaert V., Mather G.B. et al.* // J. Solid State Chem. 1996. V. 127. P. 131.
8. *Shimura T., Toshimura H., Yoshiyuki I. et al.* // Ibid. 1996. V. 124. № 2. P. 250.
9. *Ostroushko A., Schubert E., Bogdanov S. et al.* // Abstr. of IV Bilateral Russ.-Germ. Symp. "Physics and chemistry of noval materals". Ekaterinburg. 1999. P. 14.
10. *Jirak Z., Hejtmanek J., Pollert E. et al.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. № 8. P. 5790.
11. *Lee Y.Ng., Sapina F., Martines E. et al.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1997. V. 110. P. 747.
12. *Rietveld H.M.* // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. № 2. P. 65.
13. *Rodriges-Carvajal J.* // Physica. B. 1993. V. 192. P. 55.
14. *Фесенко Е.Г.* Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 140 с.
15. *Перекалина Т.М., Шапиро А.Я., Липиньски И.Э. и др.* // ФТТ. 1991. Т. 33. № 3. С. 681.
16. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // Acta cryst. 1969. V. 25B. P. 925.
17. *Ran Niwas Singh, Shivakumara C., Vasanthacharya S. et al.* // J. Solid State Chem. 1998. V. 137. № 1. P. 19.
18. *Гуденаф Д.* Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 328 с.
19. *Voorhoeve R.J.H., Reveika J.P., Trimble L.E. et al.* // J. Solid State Chem. 1975. V. 14. P. 395.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 284–290

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОСТОЯННЫХ ДЛЯ ОСНОВНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ДИМЕРОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ КОМБИНИРОВАННЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ

© 2002 г. А. Д. Смирнов

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Поступила в редакцию 27.03.2001 г.

Для основных электронных состояний димеров щелочных металлов в широкой области изменения межъядерного расстояния построены потенциальные кривые, каждая из которых представляет собой комбинацию из трех потенциальных функций (возмущенного осциллятора Морзе, Ридберга–Клейна–Риса, Ван-дер-Ваальса), хорошо аппроксимирующих различные участки реального потенциала двухатомной молекулы. На основе потенциальных кривых проведен расчет молекулярных постоянных, которые сравниваются с полученными из экспериментальных данных.

Современный уровень развития техники спектроскопии высокого разрешения позволяет получать точную информацию о колебательных и вращательных постоянных двухатомных молекул как в основных, так и в возбужденных электронных состояниях. Наряду с экспериментальными методами широко используются и совершенствуются квантово-химические методы расчета молекулярных постоянных. Сопоставляя результаты, полученные экспериментальными и теоретическими методами, можно сделать вывод о корректности имеющихся представлений об электронном строении молекул и о точности квантово-химических расчетов. Важную роль в расчетах играет надежность определения потенциальной функции молекулы для широкой области изменения межъядерного расстояния. Потенциальная кривая $U(r)$ является важной энергетической характеристикой молекулы, в которой аккумулируется большая информация о ее фундаментальных свойствах, таких как равновесное межъядерное расстояние, устойчивость молекулы и продукты ее диссоциации. Кроме того, каждое устойчивое электронное состояние обладает своей системой колебательных и вращательных уровней энергии, при переходах между которыми возникает электронно-колебательно-вращательный спектр, характер которого (положение, интенсивность полос) определяется, прежде всего, формой и взаимным расположением потенциальных кривых комбинирующих электронных состояний.

Настоящая работа продолжает исследования наиболее адекватного описания потенциальных кривых двухатомных молекул. В работах [1–3] для аппроксимации потенциальных кривых основных и возбужденных электронных состояний димеров переходных металлов первой группы периодической таблицы элементов мы применяли сложную модель, состоящую из комбинации трех функций (возмущенного осциллятора Морзе, Ридберга–Клейна–Риса и Ван-дер-Ваальса). Надежность комбинированных потенциальных кривых была подтверждена сравнением колебательных и вращательных постоянных, а также констант центробежного растяжения и волновых чисел вращательных линий электронных полос, рассчитанных на основе потенциальных кривых, с экспериментальными данными. Аналогичная модель представления потенциальной кривой использована в настоящей работе для проверки ее работоспособности для основных электронных состояний ($X^1\Sigma_g^+$) димеров щелочных металлов.

Особенность димеров щелочных металлов – высокая плотность колебательных и вращательных уровней энергии, обусловленная низкими значениями частот колебаний и малыми величинами вращательных постоянных. В ряде работ отмечается перспективность этих молекул для создания мощных эксимерных перестраиваемых лазеров [4, 5]. В этой связи электронные спектры димеров щелочных металлов неоднократно исследовались с помощью различной спектральной техники высокого и сверхвысокого разрешения: $^7Li_2$ [6, 7], Na_2 [8–10], $^{39}K_2$ [11, 12], $^{85}Rb_2$ [13, 14], Cs_2 [15–18]. В результате экспериментальных исследований были получены точные значения колебательных и вращательных постоянных, а также энергии диссоциации для основных электронных состояний этих молекул.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ

Для расчета потенциальных кривых двухатомных молекул широко используются полуэмпири-

Таблица 1. Поворотные точки потенциальных кривых РКР основных электронных состояний Na_2, K_2, Rb_2, Cs_2

v	E_v, см$^{-1}$	R_{min}, Å	R_{max}, Å	v	E_v, см$^{-1}$	R_{min}, Å	R_{max}, Å
	Na_2				K_2		
0	79.344	2.94876	3.22069	0	46.094	3.79216	4.06621
5	852.970	2.68528	3.60555	5	498.209	3.51777	4.44082
10	1588.990	2.56143	3.86046	10	933.474	3.38446	4.68065
15	2285.479	2.47403	4.08985	15	1351.252	3.28836	4.89079
20	2939.981	2.40640	4.31402	20	1750.744	3.21221	5.09003
25	3549.204	2.35169	4.54374	25	2130.939	3.14925	5.28715
30	4108.917	2.30647	4.78858	30	2490.581	3.09605	5.48820
35	4613.725	2.26913	5.06064	35	2828.118	3.05063	5.69862
40	5056.611	2.23872	5.37825	40	3141.665	3.01172	5.92442
45	5428.602	2.21440	5.77351	50	3687.328	2.94978	6.45540
50	5718.572	2.19559	6.31503	60	4104.202	2.90189	7.19714
55	5913.619	2.18250	7.19529	70	4360.870	2.83903	8.55757
60	6005.739	2.17638	9.24931	77	4423.777	2.53102	12.82726
	Rb_2				Cs_2		
0	28.833	4.09633	4.33104	0	20.982	4.54067	4.76058
5	313.532	3.85484	4.64128	10	432.057	4.19540	5.22045
10	591.063	3.73513	4.83360	20	826.110	4.04036	5.49877
15	861.220	3.64737	4.99719	30	1202.388	3.92941	5.74352
20	1123.809	3.57675	5.14767	40	1559.921	3.84887	5.97779
30	1625.178	3.46578	5.43238	50	1897.464	3.76988	6.21276
40	2092.584	3.38019	5.71463	60	2213.436	3.70947	6.45681
50	2522.628	3.31183	6.01083	70	2505.870	3.65843	6.71840
60	2910.819	3.25646	6.33727	80	2772.358	3.61538	7.00795
70	3251.417	3.21190	6.71704	90	3010.001	3.57929	7.34018
80	3537.107	3.17710	7.19059	100	3215.369	3.54905	7.73842
90	3758.943	3.15156	7.84276	110	3384.456	3.52265	8.24480
100	3907.303	3.13522	8.90290	120	3512.644	3.49477	8.95097
110	3978.249	3.12851	11.26223	130	3594.664	3.44465	10.13934
				139	3624.107	3.19575	13.71898

Примечание. Поворотные точки потенциальной кривой РКР для Li_2 рассчитаны в работе [7].

ческие методы, в которых функция $U(r)$ определяется на основе спектроскопических данных [19–22]. Среди различных моделей потенциальных кривых чаще других встречается модель Ридберга–Клейна–Риса (РКР). Потенциальная кривая РКР строится в виде набора классических поворотных точек R_{min}, R_{max} для каждого экспериментально наблюдаемого колебательного уровня энергии. Для расчета поворотных точек необходимы данные о колебательных и вращательных постоянных молекулы. Расчеты поворотных точек проводятся в приближении первого порядка квазиклассического метода Вентцеля–Крамерса–Брюллюена (ВКБ), который, как известно, имеет низкую точность при малых значениях колебательной энергии молекулы. В данной работе нижняя часть потенциальной кривой (область минимума $U(r)$), которая расположена между поворотными точками, соответствующими минимальной колебательной энергии молекулы ($E_{v=0}$), аппроксимирована функцией возмущенного осциллятора Морзе (ВМ) [23–25]:

$$U(r) = V_e\left(y^2 + \sum_{n=4}^{\infty} b_n y^n\right), \qquad (1)$$

где $y = 1 - \exp[-\alpha(r - r_e)]$, r и r_e – межъядерное расстояние и равновесное межъядерное расстояние, V_e, α, b_n – параметры потенциальной функции ВМ.

В средней части потенциальной кривой, которая представляет собой экспериментально исследованный диапазон колебательных квантовых чисел, использовался потенциал РКР. Участок изменения межъядерного расстояния для этой части потенциала расположен между поворотными точками, которым соответствуют минимальное и

Таблица 2. Параметры потенциальных функций возмущенного осциллятора Морзе и Ван-дер-Ваальса для основных электронных состояний Li_2, Na_2, K_2, Rb_2, Cs_2

Параметр	Li_2	Na_2	K_2	Rb_2	Cs_2
$-b_4$	0.031799	0.135443	0.272630	0.308587	0.363296
$-b_5$	0.007278	0.108591	0.068277	0.229559	0.166070
$-b_6$	0.072289	0.066004	0.065317	0.496007	0.064623
b_7	−0.035900	0.212135	−0.577995	−0.170597	−0.181946
b_8	−0.027371	−0.275676	0.080377	0.214867	0.122666
b_9	−0.111563	−1.070288	1.088977	0.603585	0.095130
b_{10}	−0.056662	0.619049	−0.526256	−0.953370	−0.439834
b_{11}	−0.057722	1.232736	−1.077379	−1.329822	−0.006080
b_{12}	−0.053152	−0.200522	1.252279	0.664508	0.832118
b_{13}	0.008821	−0.953644	−0.387686	1.531268	0.460388
V_e, см$^{-1}$	12523.7581	10593.5610	9179.7155	8777.2139	8325.4494
α, Å	1.9146728	1.9654606	2.0348783	2.0602631	2.1248022
D_e, см$^{-1}$	8516.8	6022.	4447.	3994.3	3648.
C_6, см$^{-1}$ Å^{-6}	5.6955(6)	2.7646(6)	3.7614(8)	1.4293(7)	8.6424(8)
C_8, см$^{-1}$ Å^{-8}	3.9512(8)	5.5113(8)	−6.4105(10)	1.9889(9)	−1.9875(11)
C_{10}, см$^{-1}$ Å^{-10}	3.7514(9)	4.4145(9)	2.9744(12)	2.2123(10)	1.2362(13)

Примечание. В скобках приведен десятичный порядок величины. Экспериментальные значения энергии диссоциации D_e взяты из работ: для Li_2 – [7], Na_2 – [10], K_2 – [12], Rb_2 – [14], Cs_2 – [15].

максимальное значения колебательной энергии. Область потенциальной кривой при больших значениях межъядерного расстояния, прилегающая к диссоционному пределу, аппроксимировалась функцией Ван-дер-Ваальса (ВДВ):

$$U(r) = D_e - C_6/r^6 - C_8/r^8 - C_{10}/r^{10}, \qquad (2)$$

где D_e – энергия диссоциации; C_6, C_8 и C_{10} – коэффициенты.

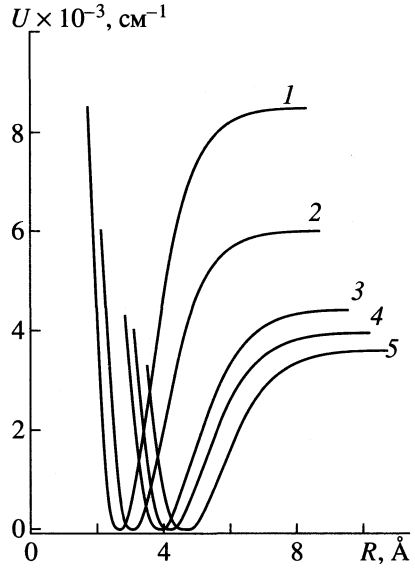


Рис. 1. Потенциальные кривые для основных электронных состояний димеров щелочных металлов: *1* – Li_2, *2* – Na_2, *3* – K_2, *4* – Rb_2, *5* – Cs_2.

Параметры потенциальных кривых ВМ для $X^1\Sigma_g^+$-состояний Na_2, K_2, Cs_2 определены нами в [24], для Li_2 и Rb_2 эти параметры рассчитаны в настоящей работе. Потенциальная кривая РКР для Li_2 взята из работы [7], в которой поворотные точки рассчитаны до высоких колебательных уровней, составляющих 99.98% от величины энергии диссоциации. Для других молекул поворотные точки рассчитаны нами до колебательных уровней со значениями квантового числа v = = 60, 77, 110 и 139 для Na_2K_2, Rb_2 и Cs_2 соответственно. Значения энергии максимальных колебательных уровней для указанных димеров составляют 99.73, 99.48, 99.60 и 99.30% от соответствующих величин энергии диссоциации. Коэффициенты функции ВДВ для каждой молекулы определены методом наименьших квадратов с использованием значений R_{max} потенциалов РКР. Необходимые для построения потенциальных кривых молекулярные постоянные взяты из работ [6, 10, 12, 14, 15]. В табл. 1, 2 приведены рассчитанные нами параметры аппроксимирующих функций. Три потенциальные функции (ВМ, РКР и ВДВ) гладко сшивались в единую потенциальную кривую для каждой молекулы. В точках сшивания приравнивались как значения самих функций, так и их первые и вторые производные. На рис. 1 представлены полученные в данной работе потенциальные кривые основных электронных состояний димеров щелочных металлов. Эти потенциальные кривые использовались для расчета молекулярных постоянных.

Таблица 3. Сравнение значений колебательной энергии ($см^{-1}$), полученных при решении радиального волнового уравнения, с экспериментальными данными для основных электронных состояний димеров щелочных металлов

v	$E_{v,0}^{эксп}$	$\delta E_v \times \times 10^3$	v	$E_{v,0}^{эксп}$	$\delta E_v \times \times 10^3$	v	$E_{v,0}^{эксп}$	$\delta E_v \times \times 10^3$	v	$E_{v,0}^{эксп}$	$\delta E_v \times \times 10^3$	v	$E_{v,0}^{эксп}$	$\delta E_v \times \times 10^3$
	Li_2			Na_2			K_2			Rb_2			Cs_2	
0	175.032	6	0	79.344	−1	0	46.094	0	0	28.833	0	0	20.982	0
1	521.261	15	1	237.022	−1	1	137.839	1	1	86.324	0	1	62.838	0
2	862.264	12	2	393.222	−2	2	228.927	2	2	143.546	1	2	104.529	0
3	1197.997	13	3	547.951	−2	3	319.354	1	3	200.491	1	3	146.054	0
4	1528.412	16	4	701.204	−2	5	498.209	1	4	257.154	1	4	187.413	0
5	1853.457	12	5	852.970	−1	7	674.370	1	5	313.532	1	5	228.607	0
6	2173.072	18	6	1003.237	−2	9	847.797	1	8	480.927	2	6	269.633	0
7	2487.191	17	7	1151.988	−2	11	1018.451	1	11	645.689	1	7	310.492	0
8	2795.742	20	8	1299.208	−3	13	1186.286	1	14	807.787	0	11	472.239	0
9	3098.641	21	9	1444.881	−3	15	1351.252	1	17	967.178	0	15	631.254	0
10	3395.798	25	10	1588.990	−3	17	1513.294	0	20	1123.809	1	19	787.491	0
11	3687.109	29	11	1731.519	−4	19	1672.353	0	23	1277.621	1	23	940.899	0
12	3972.462	34	12	1872.451	−4	21	1828.363	−1	26	1428.547	1	27	1091.424	0
13	4251.731	42	13	2011.768	−5	23	1981.251	−2	29	1576.522	1	31	1239.003	0
14	4524.776	54	14	2149.451	−6	25	2130.939	−2	32	1721.470	0	35	1383.569	0
15	4791.427	53	15	2285.479	−6	27	2277.342	−3	35	1863.315	−1	39	1525.045	0
16	5051.534	45	16	2419.830	−8	29	2420.367	−4	38	2001.968	−1	43	1663.348	0
17	5304.932	44	17	2552.482	−8	31	2559.912	−5	41	2137.335	−1	47	1798.387	0
18	5551.399	41	18	2683.409	−7	33	2695.868	−5	44	2269.311	0	51	1930.061	0
19	5790.705	35	19	2812.584	−8	35	2828.118	−4	47	2397.783	1	55	2058.259	−1
20	6022.658	64	20	2939.981	−8	37	2956.533	−2	50	2522.628	2	59	2182.862	−1
21	6246.948	64	22	3189.319	−9	39	3080.978	3	53	2643.714	2	63	2303.739	−1
22	6463.314	90	24	3431.171	−9	41	3201.304	11	56	2760.900	1	67	2420.746	−1
23	6671.498	108	26	3665.261	−9	43	3317.355	25	59	2874.035	0	71	2533.730	−1
24	6870.893	105	28	3891.287	−10	45	3428.962	47	62	2982.955	−1	75	2642.527	0
25	7061.420	114	30	4108.917	−9	47	3535.945	79	65	3087.484	−2	79	2746.955	1
26	7242.556	171	32	4317.781	−8	49	3638.113	124	68	3187.431	−2	83	2846.825	4
27	7413.843	147	34	4517.466	−5	51	3735.262	185	71	3282.592	−2	87	2941.930	10
28	7574.874	188	36	4707.514	11	53	3827.175	263	74	3372.749	−1	91	3032.052	21
29	7724.977	177	38	4887.416	42	55	3913.622	357	77	3457.669	1	95	3116.956	38
30	7863.708	211	40	5056.611	85	57	3994.362	462	80	3537.107	4	99	3196.394	64
31	7990.416	215	42	5214.488	141	59	4069.136	571	83	3610.805	10	103	3270.103	100
32	8104.473	215	44	5360.377	200	61	4137.673	672	86	3678.498	19	107	3337.802	144
33	8205.232	222	46	5493.554	258	63	4199.687	750	89	3739.914	32	111	3399.197	192
34	8292.029	211	48	5613.232	305	65	4254.876	786	92	3794.781	49	115	3453.976	235
35	8364.307	214	50	5718.572	336	67	4302.924	761	95	3842.746	67	119	3501.810	257
36	8421.612	148	52	5808.702	340	69	4343.496	658	98	3883.898	80	123	3542.354	244
37	8463.964	93	54	5882.796	314	71	4376.243	471	101	3917.812	85	127	3575.246	184
38	8492.044	−4	56	5940.230	255	73	4400.798	208	104	3944.612	80	131	3600.103	79
39	8507.842	−56	58	5980.903	173	75	4416.776	−87	107	3964.556	67	135	3616.529	62
40	8514.778	−169	60	6005.793	88	77	4423.777	−145	110	3978.249	37	139	3624.107	−89

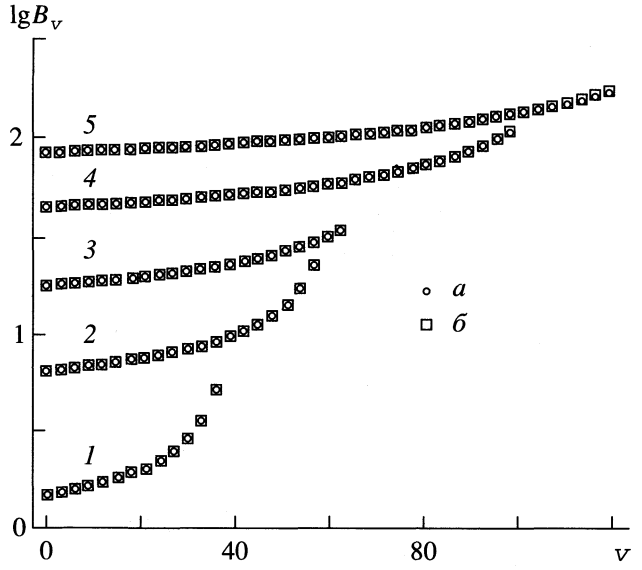


Рис. 2. Сравнение значений вращательных постоянных для основных электронных состояний димеров щелочных металлов, рассчитанных по соотношению (3) (*а*), с экспериментальными данными (*б*): *1* – Li_2 [6, 7], *2* – Na_2 [10], *3* – K_2 [12], *4* – Rb_2 [14], *5* – Cs_2 [15].

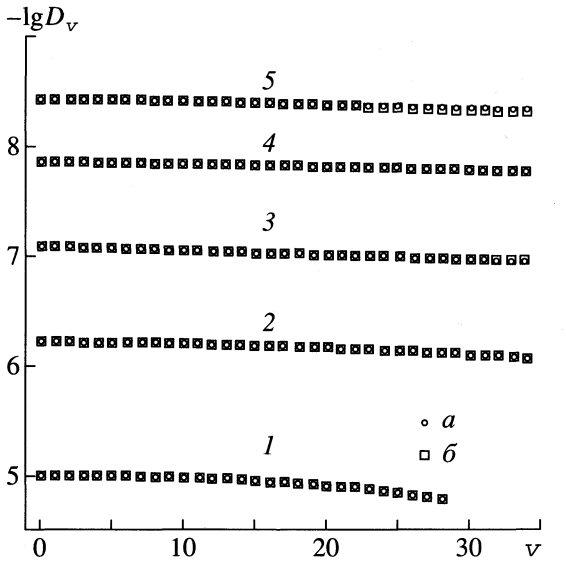


Рис. 3. Сравнение значений константы центробежного растяжения D_v для основных электронных состояний димеров щелочных металлов, рассчитанных по соотношению (4) (*а*), с экспериментальными данными (*б*): *1* – Li_2 [6, 7], *2* – Na_2 [8], *3* – K_2 [12], *4* – Rb_2 [14], *5* – Cs_2 [15].

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОСТОЯННЫХ

Вращательные постоянные и константы центробежного растяжения были рассчитаны по выражениям, полученным с помощью теории возмущений [26]:

$$B_v^{\text{расч}} = \beta\langle v|r^{-2}|v\rangle, \tag{3}$$

$$D_v^{\text{расч}} = \beta^2 \sum_{u \neq v} \frac{\langle u|r^{-2}|v\rangle^2}{(E_{u,0} - E_{v,0})}, \tag{4}$$

$$H_v^{\text{расч}} = \beta^3 \sum_{t \neq v} \sum_{u \neq v} \frac{\langle v|r^{-2}|u\rangle\langle u|r^{-2}|t\rangle\langle t|r^{-2}|v\rangle}{(E_{u,0} - E_{v,0})(E_{t,0} - E_{v,0})} - \beta^2 B_v \sum_{u \neq v} \frac{\langle u|r^{-2}|v\rangle^2}{(E_{u,0} - E_{v,0})^2}, \tag{5}$$

где матричный элемент

$$\langle u|r^{-2}|v\rangle = \int_0^\infty \psi_{u,0}(r) r^{-2} \psi_{v,0}(r). \tag{6}$$

Волновые функции и колебательные энергии рассчитаны по радиальному волновому уравнению с использованием полученных в данной работе комбинированных потенциальных кривых:

$$[-\beta d^2/dr^2 + U(r) + \beta j(j+1)/r^2]\Psi_{v,j}(r) = E_{v,j}\Psi_{v,j}(r), \tag{7}$$

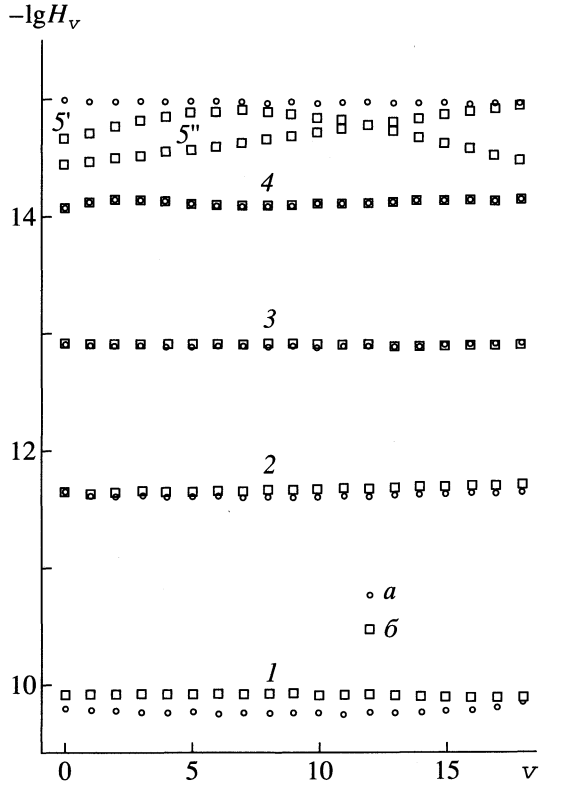


Рис. 4. Сравнение значений константы центробежного растяжения H_v для основных электронных состояний димеров щелочных металлов, рассчитанных по соотношению (5) (*а*), с экспериментальными данными (*б*): *1* – Li_2 [6, 7], *2* – Na_2 [8], *3* – K_2 [12], *4* – Rb_2 [14], *5'* – Cs_2 [15], *5"* – Cs_2 [17].

Таблица 4. Сравнение констант центробежного искажения (H_e, $см^{-1}$) для димеров щелочных металлов, рассчитанных по выражениям (8) и (9) с экспериментальными значениями

Молекула	Опыт	Расчет по (9)	Расчет по (8)
Cs_2	2.631(–15) [16]	1.020(–15)	0.946(–15), σ = 0.122(–16)
	2.347(–15) [15]	1.034(–15)	
	2.739(–15) [17]	1.023(–15)	
	3.319(–15) [18]	0.900(–15)	
Rb_2	9.295(–15) [14]	8.535(–15)	8.432(–15), σ = 0.956(–16)
K_2	1.199(–13) [12]	1.193(–13)	1.131(–13), σ = 0.639(–15)
Na_2	2.257(–12) [8]	2.299(–12)	2.120(–12), σ = 0.144(–13)
Li_2	1.169(–10) [6]	1.542(–10)	1.536(–10), σ = 0.158–11)

где $\beta = h/8\pi^2 c\mu$, μ – приведенная масса молекулы; v и j – колебательное и вращательное квантовые числа.

В табл. 3 сравниваются значения колебательной энергии $\delta E_v = E_{v,0}^{эксп} - E_{v,0}^{расч}$, рассчитанные на основе потенциальных кривых и экспериментальных данных. На рис. 2–4 приведены результаты расчета вращательных постоянных B_v и констант центробежного растяжения D_v, H_v. Так как значения вращательных постоянных и константы центробежного растяжения для рассматриваемых молекул различаются на несколько порядков, то на графиках эти данные представлены в логарифмическом масштабе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из табл. 3, значения δE_v для рассматриваемых молекул не превышают 1 $см^{-1}$. Максимальные относительные ошибки составляют 0.003%(Li_2), 0.006%(Na_2), 0.02%(K_2), 0.002%(Rb_2), 0.007%(Cs_2). Для вращательных постоянных (см. рис. 2) различия не превышают 0.003%(Li_2), 0.02%(Na_2), 0.05%(K_2), 0.05%(Rb_2), 0.09%(Cs_2) при $v \le 10$. С ростом колебательного квантового числа эти различия увеличиваются и достигают при v_{max} соответственно 0.7, 0.9, 1, 0.6 и 3%. Для значений D_v (рис. 3) максимальные различия составляют 1.5%(Li_2), 1%(Na_2), 1.7%(K_2), 0.5%(Rb_2), 5%(Cs_2). Константы центробежного искажения H_v для Rb_2 и K_2, рассчитанные с помощью волновых функций и экспериментальных данных, хорошо согласуются. Различия не превышают 2%. Для Na_2 и Li_2 максимальные различия составляют соответственно 9 и 25%.

Как самая тяжелая из рассмотренных молекул Cs_2 имеет наиболее низкие значения молекулярных постоянных и, следовательно, характеризуется более высокой плотностью колебательных и вращательных уровней энергии. Поэтому экспериментальное исследование спектра димера цезия связано с наибольшими трудностями. Так, например, в работе [18] было получено значение константы центробежного растяжения $H_e = 3.319 \times \times 10^{-15}$ $см^{-1}$ с величиной стандартного отклонения 100.13%. Известные литературные данные по экспериментальному определению значений H_v для Cs_2 различаются между собой, они отличаются и от значений, рассчитанных в данной работе (см. рис. 4). В табл. 4 приведены экспериментальные значения H_e для основных электронных состояний димеров щелочных металлов. Для сравнения с этими значениями результаты, полученные в данной работе, аппроксимированы функцией:

$$H_v = H_e - \eta_e(v + 0.5) + \varepsilon(v + 0.5)^2 + \beta(v + 0.5)^3 + \ldots . \quad (8)$$

Использовались разные степени полинома. Величины H_e, а также значения стандартных отклонений (σ) для найденных оптимальных аппроксимирующих функций, приведены в табл. 4. Видно, что для Cs_2 экспериментальные данные отличаются в 2.5–4 раза от рассчитанных в данной работе. В работе [27] приведено соотношение, позволяющее рассчитать H_e с помощью молекулярных постоянных:

$$H_e = 2D_e[12B_e^2 - \alpha_e\omega_e]/3\omega_e^2, \quad (9)$$

где D_e – константа центробежного растяжения, ω_e – частота колебания, B_e и α_e – вращательные постоянные. По соотношению (9) были рассчитаны значения H_e для рассматриваемых молекул. Результаты расчета также приведены в табл. 4. Как видно, значения H_e, рассчитанные по выражениям (8) и (9), хорошо согласуются между собой. Для димера цезия также был проведен расчет значений H_v ($0 \le v \le 30$) на основе потенциальной функции ВМ. Эти значения отличаются от вычисленных на основе комбинированной потенциальной функции менее чем на 1.5%, что подтверждает правильность полученных значений H_v для Cs_2. В настоящей работе в качестве рекомендуемых значений констант центробежного

растяжения H_e для основных электронных состояний Cs_2 и Li_2 выбраны соответственно 0.985×10^{-15} и 1.539×10^{-10} см$^{-1}$. Эти значения были получены усреднением величин, рассчитанных по соотношениям (8) и (9) (см. табл. 4).

На основании результатов расчета молекулярных постоянных и сравнения их с экспериментальными данными можно сделать вывод о надежности построенных в данной работе комбинированных потенциальных кривых для основных электронных состояний димеров щелочных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смирнов А.Д.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 8. С. 1404.
2. *Смирнов А.Д.* // Там же. 2000. Т. 74. № 7. С. 1266.
3. *Смирнов А.Д.* // Там же. 2000. Т. 74. № 10. С. 1823.
4. *Johnson D.E., Eden I.G.* // J. Opt. Soc. Amer. 1985. V. 2. № 5. P. 721.
5. *Ветчинкин С.И., Уманский И.М.* // Оптика и спектроскопия. 1991. Т. 2. № 1. С. 29.
6. *Kusch P., Hessel M.M.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. № 2. P. 586.
7. *Barakat B., Basik R., Carrot F. et al.* // Chem. Phys. 1986. V. 102. P. 215.
8. *Kusch P., Hessel M.M.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 6. P. 2591.
9. *Verma K.K., Vu T.H., Stwalley W.C.* // J. Mol. Spectr. 1981. V. 85. P. 131.
10. *Babaky O., Hussein K.* // Can. J. Phys. 1989. V. 67. № 9. P. 912.
11. *Ross A.J., Crozet P., d'Incan J., Effantin C.* // J. Phys. B. 1986. V. 19. P. L145.
12. *Heinze J., Scuhle U., Engelke F., Caldwell C.D.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 1. P. 45.
13. *Amiot C., Crozet P., Verjes J.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 121. № 4–5. P. 390.
14. *Amiot C.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 12. P. 8591.
15. *Raab M., Weickenmeier H., Demtröder W.* // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 88. № 4. P. 377.
16. *Weickenmeier W., Diemer U., Wahl M. et al.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 12. P. 5354.
17. *Amiot C., Demtröder W., Vidal C.R.* // Ibid. 1988. V. 88. № 9. P. 5265.
18. *Honing G., Czajkowski M., Stock M., Demtroder W.* // Ibid. 1979. V. 71. № 5. P. 2138.
19. *Драчев А.М., Лавров Б.П., Просихин В.П., Устимов В.И.* // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 8. С. 1011.
20. *Кузьменко Н.Е., Кузнецова Л.А., Кузяков Ю.Я.* Факторы Франка–Кондона двухатомных молекул. М.: Изд-во МГУ, 1984. 344 с.
21. *Смирнов А.Д.* // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. "Естественные науки". 1999. № 1. С. 105.
22. *Смирнов А.Д.* // Оптика и спектроскопия. 1995. Т. 78. № 4. С. 615.
23. *Huffaker J.N.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 3175.
24. *Смирнов А.Д.* // Оптика и спектроскопия. 1996. Т. 81. № 3. С. 390.
25. *Смирнов А.Д.* // Там же. 2000. Т. 89. № 2. С. 223.
26. *Albritton D.L., Harrop W.J., Schmeltekopf A.L., Zare R.N.* // J. Mol. Spectr. 1973. V. 46. P. 25.
27. *Kemble E.C., Birge R.T., Colby W.F. et al.* Molecular Spectra in Gases. National Research Council. Washington, D. C., 1930. P. 57.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 291–294

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 548.31

ДОМЕНЫ АТОМОВ В КРИСТАЛЛАХ ЭЛЕМЕНТОВ ВТОРОГО ПЕРИОДА

© 2002 г. А. П. Шевченко

Самарский государственный университет

Поступила в редакцию 24.04.2001 г.

Рассчитаны характеристики полиэдров Вороного–Дирихле атомов в известных на сегодняшний день структурах кристаллов элементов второго периода. Проведено сравнение полученных данных с размерами электронных оболочек, которые определяли по орбитальным радиусам Вебера–Кромера (R_{WC}) или по длинам волн де Бройля (λ_B^n) заселяющих эти оболочки электронов. Для атомов с порядковым номером n = 3–7 обнаружена корреляция R_{WC} и кратчайших межатомных расстояний r(A–A) с λ_B^{n-1}, что может быть причиной наблюдаемых длин валентных связей A–A. Показано, что атомы N, O и F в структуре молекул A_2 ведут себя как мягкие деформирующиеся сферы, размер которых соответствует λ_B^{III}.

Геометрию отдельно взятой атомной орбитали можно охарактеризовать положением основного максимума ее электронной плотности [1] или длиной волны де Бройля (λ_B) заселяющих эту орбиталь электронов [2]. Для расчета величины λ_B в [2] использовано уравнение

$$\lambda_B^n = 12.26/I_n^{1/2}, \quad (1)$$

где I_n – n-й потенциал ионизации изолированного атома. Согласно теореме Купманса, значение I_n близко по абсолютной величине к орбитальной энергии электрона в атоме, поэтому (1) легко получить из выражения для кинетической энергии электрона (E)

$$E = p^2/(2m) \quad (2)$$

и уравнения де Бройля

$$\lambda = h/p, \quad (3)$$

где m – масса электрона, p – его импульс, λ – длина волны де Бройля, а h – постоянная Планка.

В [3] были обнаружены взаимосвязи размеров атомов инертных газов в твердом, жидком и газообразном состояниях с длинами волн де Бройля. Представляло интерес выяснить, существуют ли

Таблица 1. Геометрические характеристики атомов в кристаллах простых веществ

A	n	$V_{ПВД}$, Å^3	$R_{СД}$, Å	R_{AT}, Å	r(A–A), Å	G_3	D_A, Å	Примечание
Li	1	21.6	1.73	1.52	3.04	0.0785	0	ОЦК, 298 K
	1	21.3	1.72	1.56	3.11	0.0787	0	ГПУ, 78 K
Be	2	8.1	1.25	1.12	2.23	0.0788	0	ГПУ, 293 K
	1	8.3	1.26	1.11	2.21	0.0785	0	ОЦК, 1528 K
B	4	7.3	1.20	0.83	1.66	0.0965(2)	0.23(3)	α-B, SG: $R\bar{3}m$
	10	7.7(5)	1.22(3)	0.80	1.60	0.099(4)	0.2(1)	SG: $P4_2/nnm$
	7	7.7(7)	1.23(4)	0.83	1.66	0.099(3)	0.2(1)	SG: $P\bar{4}n2$
	15	7.5(11)	1.21(6)	0.80	1.60	0.099(6)	0.2(1)	β-B, SG: $R\bar{3}m$
C	6	5.7	1.11	0.77	1.54	0.0912(1)	0	алмаз
	3	8.7(2)	1.28	0.71	1.42	0.111(1)	0	графит, 293 K
	13	12(2)	1.41(7)	0.71	1.41(4)	0.14(1)	0.5(2)	фуллерен C_{60}
N	3	22.5(3)	1.75	0.53	1.06	0.0961(1)	0.47(4)	SG: $P2_13$, 20 и 25 K
O	2	17.6(3)	1.61	0.58	1.16	0.0918(1)	0.37(2)	SG: $C2/m$, 23 K
F	1	16.4	1.58	0.78	1.56	0.0858	0.21	SG: $C2/c$
Ne	2	22.4(9)	1.75(3)	1.58	3.16	0.0787	0	ГЦК, ≈4.3 K

Обозначения: r(A–A) – кратчайшее межатомное расстояние в кристаллах, $R_{AT} = r$(A–A)/2; SG – пространственная группа симметрии; n – число атомов.

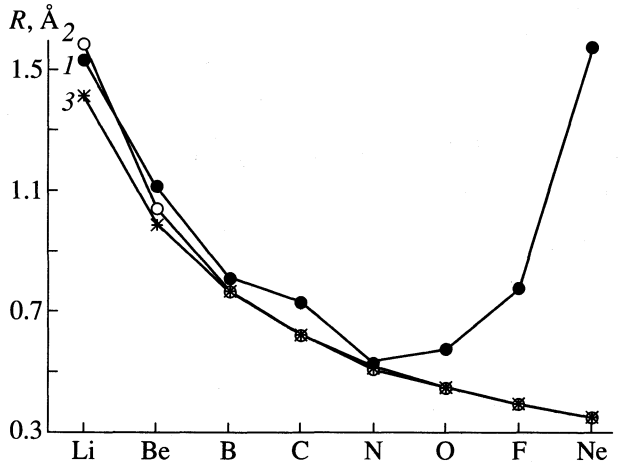


Рис. 1. Зависимости величин R_{AT} (*1*), R_{WC} (*2*) и λ_B^{n-1} (*3*) от химической природы атомов А.

подобные корреляции для других элементов периодической системы, поэтому в настоящей работе изучена геометрия известных на сегодняшний день структур элементов второго периода (А), данные по которым взяты из базы [4].

Атомы в структуре кристаллов рассмотрены с позиций стереоатомной модели [5], использование которой позволило существенно расширить список их геометрических характеристик. Помимо кратчайших межатомных расстояний r(А–А) для атомов А рассчитаны объем ($V_{ПВД}$) полиэдров Вороного–Дирихле (ВД), радиус сферического домена ($R_{СД}$), объем которого равен $V_{ПВД}$, безразмерная характеристика степени сферичности (G_3), а также смещение атома из центра тяжести его полиэдра ВД (D_A). Для вычисления этих характеристик использован комплекс структурно-топологических программ TOPOS [5].

Таблица 2. Радиусы основных максимумов орбиталей атомов [1]

Элемент	$1s^{-1/2}$	$2s^{-1/2}$	$2p^{-1/2}$	$2p^{-3/2}$
H	0.529	–	–	–
He	0.291	–	–	–
Li	0.186	1.586	–	–
Be	0.138	1.040	–	–
B	0.110	0.769	0.776	–
C	0.091	0.620	0.596	–
N	0.078	0.512	0.487	0.488
O	0.068	0.450	0.413	0.414
F	0.060	0.396	0.359	0.360
Ne	0.054	0.354	0.317	0.318

Полученные нами данные представлены в табл. 1. Характер их изменения вдоль периода хорошо отражает особенности электронного строения кристаллов. В частности, ненулевая величина D_A свидетельствует об асимметрии распределения электронной плотности около атома А [6], а превосходящее 0.082 значение второго момента инерции полиэдра ВД величина G_3 подчеркивает ковалентную природу связей, образуемых атомами неметалла [7].

Характер зависимости кратчайших межатомных расстояний r(А–А) или атомных радиусов (R_{AT}) в кристаллах простых веществ от порядкового номера n (табл. 1, рис. 1) хорошо изучен. Известно и то, что для некоторых элементов значения R_{AT} близки по величине к орбитальным радиусам Вебера–Кромера (R_{WC}) валентных $2s^{-1/2}$- или $2p^{-1/2}$-оболочек [8] (табл. 2). Однако нами не обнаружено в литературе упоминаний о корреляции орбитальных радиусов с λ_B^{n-1} (рис. 1, табл. 3). Возможно, что именно близость значений λ_B^{n-1} и R_{AT}, где n – атомный номер элемента, может быть причиной наблюдаемых длин кратчайших межатомных контактов.

Как видно из рис. 1, атомный радиус существенно больше дебройлевских длин волн λ_B^{n-1} только в кристаллах O_2, F_2 и Ne. В [3] была обнаружена близость значений ван-дер-ваальсового радиуса атома Ne и величины его λ_B^{III}. Учитывая, что основной максимум радиального распределения $2s^{-1/2}$-оболочки электронов более удален от ядра, чем у $2p^{-1/2}$-оболочки (табл. 2), можно предположить, что длина волны λ_B^{III} характеризует радиус p-оболочки. В связи с этим отметим, что λ_B^{III} определяет среднюю длину невалентных контактов r(N–N), r(O–O) и r(F–F) (табл. 4), так как для всех элементов от азота до неона схож характер зависимости λ_B^{III} или половины длины невалентных контактов r(А–А) от n (рис. 2).

На существенную роль λ_B^{III} в молекулярных кристаллах азота, кислорода и фтора указывает и анализ зависимостей $R_{СД}$ этих атомов от n. Так из рис. 2 хорошо видно подобие изменения λ_B^{III} и радиусов сферического домена атомов N, O и F. Как уже отмечалось в [10], значения $R_{СД}$ этих атомов в кристаллах простых веществ и химических соединений приблизительно постоянны и близки по величине к ван-дер-ваальсовому радиусу Ne (1.54 Å). Эти факты можно объяснить наличием электронного октета как у Ne, так и у атомов А, причем в последнем случае он сформирован в результате образования химических связей. Учиты-

Таблица 3. Рассчитанные по (1) с использованием данных [9] длины волн де Бройля электронов в изолированных атомах

A	λ_B^I	λ_B^{II}	λ_B^{III}	λ_B^{IV}	λ_B^{V}	λ_B^{VI}	λ_B^{VII}	λ_B^{VIII}	λ_B^{IX}	λ_B^{X}
H	3.325	–	–	–	–	–	–	–	–	–
He	2.472	1.662	–	–	–	–	–	–	–	–
Li	5.280	1.410	1.108	–	–	–	–	–	–	–
Be	4.015	2.873	0.988	0.831	–	–	–	–	–	–
B	4.256	2.444	1.991	0.761	0.665	–	–	–	–	–
C	3.654	2.483	1.772	1.527	0.619	0.554	–	–	–	–
N	3.216	2.253	1.780	1.393	1.239	0.522	0.475	–	–	–
O	3.322	2.069	1.654	1.393	1.149	1.043	0.451	0.415	–	–
F	2.937	2.073	1.548	1.313	1.147	0.978	0.901	0.397	0.369	–
Ne	2.640	1.916	1.539	1.244	1.091	0.976	0.852	0.793	0.355	0.332

Таблица 4. Удвоенная величина $R_{СД}$ атома и средняя длина ($\bar{r}$) невалентных контактов (Å), образующих грани в его полиэдре ВД, в кристаллах N_2, O_2 и F_2

Структура	Код в ICSD [4]	Симметрия	$2R_{СД}$	$\bar{r}$(A–A)	Диапазоны	
					r(A–A), Å	Ω(A–A), %
α-N_2	{28179}	$Pa\bar{3}$	3.50	3.61(3)	3.58–3.63	4.8–5.9
α-N_2	{27249}	$P2_13$	3.50	3.6(1)	3.46–3.74	4.6–7.2
α-O_2	{18311}	$C2/m$	3.22	3.3(1)	3.18–3.43	1.1–9.3
β-O_2	{43430}	$R\bar{3}m$	3.24	3.27(6)	3.18–3.31	6.6–9.0
α-F_2	{16262}	$C2/c$	3.16	3.2(3)	2.76–3.82	0.9–12.1

Примечание. Диапазоны изменения длины r(A–A) и телесного угла Ω(A–A) невалентных контактов. Телесный угол выражен в процентах от полного угла 4π и образован пирамидой, опирающейся на грань полиэдра ВД, с вершиной в его центральном атоме.

вая соотношение $R_{СД}(A) \geq R_W(Ne)$, выполняющееся при условии, что 2p-оболочка изолированного атома A заполнена не менее чем на половину, можно утверждать, что в молекулах A_2 поведение химически сформированного октета электронов описывается моделью мягких деформирующихся сфер, объем которых близок по величине к объему внешней оболочки инертного газа с той же электронной конфигурацией.

Если высказанное предположение верно, то и для атомов водорода в кристаллах H_2 должно выполняться соотношение $R_{СД}(H) \approx R_W(He)$. Однако оно не соблюдается, так как эти величины соответственно равны 1.66 Å (рассчитано по данным [11]) и 1.50 Å [3], что, казалось бы, опровергает высказанную гипотезу. Однако по данным [3], для атомов Ne величину R_W определяет длина волны λ_B^{III}, характеризующая, как предположено выше, размер p-оболочки. Так как у атома гелия таковая отсутствует, то следует ожидать, что в отличие от других инертных газов этот атом будет вести себя не как жесткая, а как мягкая сжимаемая сфера. Примечательно, что радиус $R_{СД}$ атомов в кристаллическом гелии при температуре 16 K и давлении 1250 бар равен 1.66 Å и тождественен $R_{СД}$ атомов в молекулярном водороде. Этот факт еще раз подтверждает гипотезу постоянства размера полностью заполненной электронной оболочки.

В заключение остановимся еще на одной интересной особенности, обнаруженной с использованием стереоатомной модели. Как видно из табл. 1–3, для кристаллов F_2 значение λ_B^{III} (1.55 Å) близко по величине как к r(F–F) = 1.56 Å, так и к $R_{СД}$ атомов фтора (1.58 Å). Эти совпадения позволяют предположить, что поведение p-оболочки одновременно удовлетворяет моделям как жестких, так и мягких сфер. Учитывая, что в модели мягких сфер взаимодействие между двумя атомами A отсутствует, если r(A–A) > $2R_{СД}$(A), а также то, что атом фтора предшествует Ne, для которого указанная оболочка ведет себя уже как абсолютно жесткая сфера, такое поведение атома F в кристаллах вполне объяснимо. Дуализм поведе-

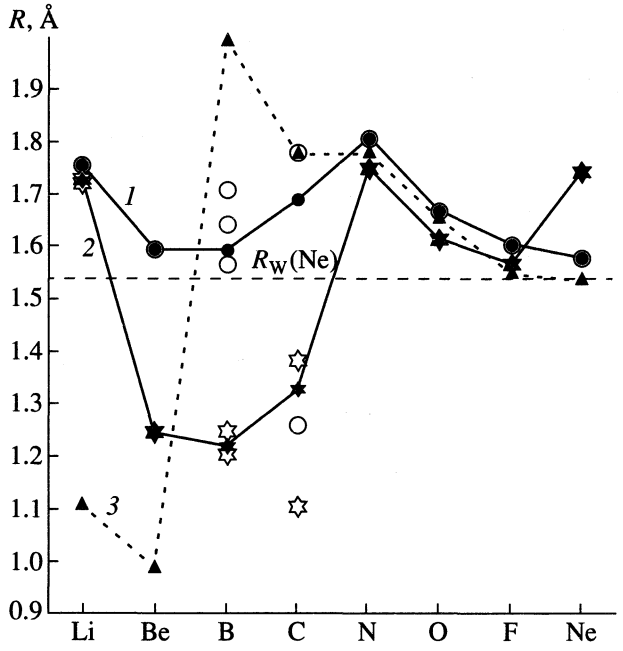


Рис. 2. Зависимости средних значений половины длины невалентных контактов r(A–A)/2 (*1*), $R_{СД}$(A) (*2*) и λ_B^{III} (*3*) от химической природы атома A. Не закрашенными символами представлены средние значения соответствующих по форме знаков величин при разных координационных числах атома A.

ния оболочек "мягкая сфера–жесткая сфера" свойствен не только атомам F. Так, в структурах N_2, O_2, C_{60} также присутствуют невалентные контакты, длина которых близка или совпадает с удвоенным значением $R_{СД}$ их образующих атомов (рис. 2 и табл. 1, 4). Возможно, что двойственность поведения электронных оболочек связана с карпускулярно-волновым дуализмом электронов и является одной из причин корректного расчета зонной структуры кристалла металлического натрия Вигнером и Зейтцем, которые при решении уравнения Шредингера в качестве граничных условий использовали сферу радиуса $R_{СД}$ [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Waber J.T., Cromer D.T.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 1. P. 4116.
2. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
3. *Шевченко А.П.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1637.
4. Inorganic crystal structure database. Gmelin–Institut für Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe, 1999.
5. *Блатов В.А., Шевченко А.П., Сережкин В.Н.* // Координац. химия. 1999. Т. 25. № 7. С. 483.
6. *Сережкин В.Н., Буслаев Ю.А.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1178.
7. *Блатов В.А., Полькин В.А., Сережкин В.Н.* // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 3. С. 457.
8. *Slater J.C.* // J. Chem. Phys. V. 41. № 10. P. 3199.
9. Физические величины: справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1999. 1232 с.
10. *Блатов В.А., Шевченко А.П., Сережкин В.Н.* // Докл. АН. 1997. Т. 354. № 3. С. 336.
11. *Ишмаев С.Н., Садиков И.Р., Чернышев А.А. и др.* // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. № 1. С. 394.
12. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. М.: Мир, 1979. 201 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 295–300

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

ОБОСНОВАНИЕ МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ПОДХОДА К АНАЛИЗУ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКИ МОЛЕКУЛ

© 2002 г. С. В. Петров, А. П. Пыщев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 11.05.2001 г.

Установлена строгая взаимосвязь между предложенным ранее вариантом микроскопической теории молекулярного вращения и полной системой уравнений, описывающих внутримолекулярную динамику.

Весьма долгое время после зарождения квантовой механики колебательно-вращательные спектры молекул описывались на основе достаточно простой модели типа "гармонический осциллятор–жесткий ротатор", в которой в нулевом приближении внутримолекулярные колебания отделены от полного вращения молекулы, а связь между двумя типами движений предполагалась малой[1] и, следовательно, могла быть учтена в рамках теории возмущений. Современная теория, основанная на подобных моделях и позволяющая во многих случаях обрабатывать с экспериментально достижимой степенью точности вращательные молекулярные спектры высокого и сверхвысокого разрешения (см., например, [1, 2]), носит феноменологический характер, поскольку использует эффективные вращательные гамильтонианы, реконструированные по известным из эксперимента колебательно-вращательным данным.

Естественно, что попытки использовать этот подход в ситуациях, когда колебательно-вращательное взаимодействие велико (высокий уровень вращательного возбуждения или внутримолекулярные движения с большой амплитудой), т.е., по сути дела, вне области применимости исходной модели, не могут привести к успешным результатам (см., например, [3]). Кроме того, явления перестройки квантовых уровней во вращательных мультиплетах разного сорта молекул, являющиеся в последние два десятилетия предметом пристального внимания как теоретиков, так и экспериментаторов, также не могут быть полностью описаны в рамках феноменологического подхода. В частности, оказывается невозможным предсказание критических значений момента, при достижении которых эти явления становятся возможными.

Следует отметить, что существенный прогресс в понимании этой проблемы был достигнут за счет использования концепции так называемой поверхности вращательной энергии (ПВЭ), введенной в научный обиход Картером и Паттерсоном [4, 5], которая при фиксированной величине полного углового момента J является функцией направления вектора $\mathbf{J}$ относительно молекулярно-фиксированной системы координат, т.е. представляет собой двумерную замкнутую поверхность в фазовом пространстве вращательных переменных. ПВЭ во вращательной динамике молекул занимает примерно такое же положение, как и поверхность потенциальной энергии при изучении электронной структуры молекул, поэтому переоценить роль концепции ПВЭ в понимании природы молекулярного вращения чрезвычайно трудно [6]. Зная ПВЭ для конкретной молекулы, можно легко подсчитать число стационарных осей вращения и характер их устойчивости – важнейшую характеристику вращающейся молекулы. Как выяснилось впоследствии [7–9], число стационарных осей вращения тесно связано с группой симметрии равновесной конфигурации молекулы, а увеличение момента может приводить к изменению как числа стационарных осей вращения, так и характера их устойчивости[2]. Подобные явления свидетельствуют о том, что колебательно-вращательная задача – объект нелинейной динамики, поскольку при изменении внешних параметров (в данном случае J) происходят качественные изменения или бифуркации динамического поведения системы. Учитывая существование интеграла движения

[1] В последующих модификациях эта модель была усовершенствована за счет учета ангармонических поправок к гармоническому внутримолекулярному потенциалу, которые также могут быть учтены как возмущение, тем не менее суть – малость колебательно-вращательного взаимодействия – по-прежнему оставалась ядром модели.

[2] В квантовых вращательных спектрах именно этот классический эффект проявляется как перегруппировка уровней – отдельные уровни во вращательном мультиплете образуют кластеры, т.е. группы близко расположенных друг относительно друга уровней.

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2, \quad (1)$$

ПВЭ для конкретной молекулы можно получить, если в нашем распоряжении есть вращательная функция Гамильтона $H_r = H_r(J_x, J_y, J_z)$, адекватно описывающая полное вращение молекулы. Заменив аргументы в H_r в соответствии со стандартными формулами

$$\left.\begin{aligned} J_x &= J\cos\phi\sin\theta \\ J_y &= J\sin\phi\sin\theta \\ J_z &= J\cos\theta \end{aligned}\right\}, \quad (2)$$

мы получаем зависимость $E_r = E_r(\theta, \phi; J)$, как раз и представляющую искомую ПВЭ (зависимость от величины момента J – параметрическая). Разумеется, эта простота получения ПВЭ кажущаяся, поскольку функция H_r для реальных молекул a priori неизвестна и очень часто даже приближенная запись для H_r представляется крайне трудоемкой задачей.

Таким образом, получение вращательной функции Гамильтона H_r, более или менее адекватно соответствующей вращению реальных молекул, приобретает решающее значение для качественного анализа вращательной динамики. Описание молекулярного вращения, включая предсказание критических явлений, может быть дано в принципе в рамках микроскопического подхода, в котором не требуется какого-либо предварительного знания экспериментальных данных, а вся информация об эволюции системы может быть получена, исходя из известного взаимодействия между отдельными частями, из которых состоит изучаемая система. В частности, критические значения момента J_{cr} могут быть получены (аналитически или численно) как функции молекулярных параметров.

В настоящее время микроскопический подход гораздо менее развит (но от этого не менее важен!) по сравнению с феноменологическим. Можно упомянуть лишь работы Макаревича (см., например, [10] и ссылки там), который при формулировке колебательно-вращательной задачи колебательные динамические переменные рассматривает как квантовые, а вращательные – как классические. Собственные значения колебательного гамильтониана при этом параметризованы классическими компонентами полного момента и трактуются (с учетом условия (1)) как ПВЭ для конкретного колебательного состояния. В таком подходе просматривается определенная аналогия с принципом Борна–Оппенгеймера, поскольку подразумевается, что вращательное движение более медленное по сравнению с колебательным.

Иной, чисто классический, подход использован в работе [11], в которой авторы не используют концепцию ПВЭ, а рассматривают линеаризованные уравнения колебательно-вращательной динамики для молекулы воды (и родственных с ней).

Не так давно одним из авторов данной работы был предложен отличный от упомянутых вариант микроскопического подхода [12–15], анализ и обоснование которого приведены ниже.

МЕТОД

Формулируя наш вариант микроскопического подхода [6, 12–18], мы исходили из известной классической колебательно-вращательной функции Гамильтона

$$H_{r-v} = H_{r-v}(q, p, J_\alpha),$$

где q – совокупность внутренних координат, p – канонически сопряженные с ними импульсы и J_α – три декартовы проекции вектора полного момента на оси молекулярно-фиксированной системы координат. Предполагается, что потенциальная энергия $V(q)$ известна, например, из расчетов ab initio, или просто выбирается как та или иная упрощенная модельная зависимость. Вращательную функцию H_r определяем как значение функции H_{r-v} в минимуме:

$$H_r = H_{r-v}(q_e, p_e, J_\alpha), \quad (3)$$

где q_e и p_e определяются как решения системы уравнений

$$\left.\begin{aligned} \partial H_{r-v}/\partial q &= 0 \\ \partial H_{r-v}/\partial p &= 0 \end{aligned}\right\}. \quad (4)$$

Разумеется, решения системы (4) q_e и p_e – функции компонент момента J_α, так что в итоге и вращательная функция H_r зависит только от них.

Заметим, что по аналогии с подходом Макаревича мы также в качестве динамических переменных рассматриваем только q и p, отводя компонентам момента J_α роль параметров. Очевидно, чтобы получить вращательную функцию H_r в виде (3), необходимо, чтобы зависимость колебательно-вращательной функции H_{r-v} от q и p была относительно простой, в противном случае система (4) окажется неразрешимой. И если зависимость H_{r-v} от импульсов всегда квадратична, так что соответствующие уравнения (4) линейны относительно p, то зависимость от координат q очень часто может быть весьма сложной.

Эта трудность может быть преодолена, если отказаться от попытки получить ПВЭ, все точки которой будут определены с одинаковой степенью точности. Поскольку особенности вращательной динамики определяются исключительно

точками стационарности ПВЭ [4–6, 9], достаточно, если с необходимой точностью будут определены лишь эти точки. Тогда всю ПВЭ, например, для иллюстративных целей, несложно построить по стационарным точкам. В связи с изложенным исходная задача может быть переформулирована к виду, более удобному для получения результата. Возвращаясь к системе уравнений (4), заметим, что половина из них

$$\partial H_{r-v}/\partial p = 0 \qquad (5)$$

дает нулевые значения равновесных обобщенных скоростей $\dot{q}_e = 0$ в силу уравнений Гамильтона, так что кинетическая энергия системы в лагранжевой форме (потенциальная энергия не учитывается, поскольку зависит лишь от q) при $\dot{q}_e = 0$ может быть записана в виде только центробежного члена

$$T_L = (q, \dot{q}_e = 0, \Omega_\alpha) = \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} I_{\alpha\beta}\Omega_\alpha\Omega_\beta, \qquad (6)$$

где Ω_α – компоненты вектора угловой скорости, $I_{\alpha\beta}$ – элементы матрицы тензора инерции (остальные слагаемые в кинетической энергии исчезают, поскольку содержат $\dot{q}$ [19]). Переходя к гамильтоновой форме, получим вместо (6)

$$T_H(q, p_e, J_\alpha) = \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} (I^{-1})_{\alpha\beta} J_\alpha J_\beta. \qquad (7)$$

Таким образом, вместо системы $2s$ (s – число внутримолекулярных степеней свободы) связанных уравнений (4), получим систему из s уравнений

$$\partial H_{r-v}(q, p_e, J_\alpha)q = 0, \qquad (8)$$

где функция $H_{r-v}(q, p_e, J_\alpha)$ имеет вид

$$H_{r-v}(q, p_e, J_\alpha) = V(q) + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} (I^{-1})_{\alpha\beta} J_\alpha J_\beta \qquad (9)$$

и по своему физическому смыслу является эффективным потенциалом $V_{ef}(q, J_\alpha)$. Полученный результат практически очевиден в случае отсутствия кориолисова взаимодействия (в этом случае все $p_e = 0$), однако, нетрудно убедиться, что и при его наличии результат (9) остается в силе. Вращательная энергия H_r теперь есть просто V_{ef} в точке $q = q_e$, а получающаяся из нее ПВЭ есть

$$E_r = V_{ef}(q_e(\theta, \phi; J), \theta, \phi; J) \qquad (10)$$

(в этом определении использованы условия (1) и (2)). Теперь условия для точек стационарности ПВЭ могут быть записаны в виде

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial E_r}{\partial \theta} &= \frac{\partial V_{ef}}{\partial \theta} + \frac{\partial V_{ef}}{\partial q_e}\frac{\partial q_e}{\partial \theta} = 0 \\ \frac{\partial E_r}{\partial \phi} &= \frac{\partial V_{ef}}{\partial \phi} + \frac{\partial V_{ef}}{\partial q_e}\frac{\partial q_e}{\partial \phi} = 0 \end{aligned}\right\}, \qquad (11)$$

которые с учетом (8) существенно упрощаются и сводятся к уравнениям

$$\left.\begin{aligned} \partial V_{ef}/\partial \theta &= 0 \\ \partial V_{ef}/\partial \phi &= 0 \end{aligned}\right\}. \qquad (12)$$

Таким образом, мы свели задачу к системе из $s + 2$ уравнений (8) и (12), решая которые, можно отыскать все стационарные оси вращения и равновесные конфигурации молекулы, которые обусловливаются, как следует из (9), не только потенциальными силами, но и неинерциальными. При сильном колебательно-вращательном взаимодействии учет последних, как показывает практика, весьма существен. Решения системы уравнений (8) и (12) параметризованы величиной полного момента J, и, следовательно, имеется принципиальная возможность обнаружения качественных изменений во вращательной динамике с ростом J.

ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА

В какой-то степени предложенный метод можно считать физически осмысленным. В пользу такого утверждения свидетельствует, во-первых, предельная ситуация исчезающе малого колебательно-вращательного взаимодействия: ясно, что в этом случае вращательная функция H_r описывает жесткий волчок. Во-вторых, сама логика построения функции H_r такова, что оказывается учтенной значительная доля колебательно-вращательного взаимодействия, т.е. функция H_r действительно описывает "вращение колеблющейся молекулы". Ну, и, конечно, решающим доводом в пользу предложенного метода является хорошее согласие полученных результатов как с экспериментальными данными [20, 21], так и с теоретическим результатами, полученными или путем высокоточных вариационных расчетов [22, 23], или аналитическим путем при использовании теоретических моделей, в корне отличающихся от нашей.

И тем не менее остается определенная неудовлетворенность, вызванная недостаточной обоснованностью метода. Строгая связь с базовыми динамическими уравнениями отсутствует, поэтому невозможно точно ответить на вопрос, насколько полно мы учитываем колебательно-вра-

щательное взаимодействие. Если, например, для трехатомных гидридов этот учет, по-видимому, значителен, как показывают наши расчеты [6, 12–15, 24], то это не означает, что так будет и для других объектов, т.е. в силу эвристичности метода заранее нельзя обрисовать границы его применимости. Кроме того, вызывает сомнение тот факт, что внутренним координатам q и сопряженным им импульсам p придается смысл "настоящих" динамических переменных (см. уравнения (4)), а компонентам момента J_α, ответственным за вращение, – роль параметров. Очевидно, что такая сортировка переменных должна быть обоснована.

Подобные неувязки как раз и побуждают к попытке подведения более основательного фундамента под предложенный метод. Вернемся к колебательно-вращательной функции (3) – исходному пункту нашего метода. Нетрудно видеть, что система уравнений (4) вытекает из уравнений Гамильтона

$$\left.\begin{aligned} \dot{q} &= \partial H_{r-v}/\partial p \\ \dot{p} &= -\partial H_{r-v}/\partial p \end{aligned}\right\}. \qquad (13)$$

Система уравнений (13) неполна, поскольку не содержит уравнений, соответствующих динамическим вращательным переменным, в качестве которых могут быть выбраны, например, три угла Эйлера θ_λ ($\lambda = 1, 2, 3$) и сопряженные с ними импульсы ρ_λ. Каждая из компонент момента J_α может быть выражена как функция шести переменных θ_λ, ρ_λ, так что полная система динамических уравнений представляет из себя $2s$ уравнений (13), дополненная шестью уравнениями

$$\left.\begin{aligned} \dot{\theta}_\lambda &= \partial H_{r-v}/\partial \rho_\lambda \\ \dot{\rho}_\lambda &= -\partial H_{r-v}/\partial \theta_\lambda \end{aligned}\right\}. \qquad (14)$$

Однако в большинстве задач, связанных с изучением полного вращения системы частиц как целого, удобнее использовать вместо системы (14) уравнения, описывающие эволюцию компонент момента J_α, которые, хотя и не являются динамическими переменными, во многих отношениях более удобны, нежели θ_λ и ρ_λ (простейший пример – динамические уравнения Эйлера для твердого тела). Поэтому вместо (14) можно использовать систему уже из трех уравнений вида

$$\dot{J}_\alpha = [J_\alpha, H_{r-v}], \qquad (15)$$

где прямыми скобками обозначены скобки Пуассона. Крайняя сложность задачи (большое число внутренних степеней свободы и сильная связь между внутримолекулярным движением и полным вращением молекулы) делают все попытки решения полной системы динамических уравнений (13) и (15) практически бесполезными. Тем не менее, даже не решая динамические уравнения "в лоб", можно получить весьма ценную информацию о динамике классической системы. Действительно, приравнивая нулю правые части этих уравнений, мы получаем возможность найти неподвижные точки гамильтоновых уравнений (точки стационарности), фактически определяющие фазовый портрет динамической системы. Именно изменения в числе и в характере устойчивости точек стационарности при изменении параметров, характеризующих изучаемую систему, приводят к качественным изменениям фазового портрета, и, следовательно, динамики системы вообще и вращательной динамики в частности, что и является предметом наших исследований.

Частично эта программа реализована в рамках нашего метода в виде системы уравнений (4). Покажем, что оставшиеся условия стационарности

$$[J_\alpha, H_{r-v}] = 0 \qquad (16)$$

следуют из условий (12), для чего следует обратиться к представлению свободного вращения молекулы как одномерного движения. Это представление используется сравнительно редко [25] и, может быть, по этой причине кажется парадоксальным, поскольку ориентация твердого тела в пространстве определяется тремя независимыми координатами (например, углами Эйлера). Однако наличие двух интегралов движения – полного момента и его проекции на одну из осей лабораторной системы координат – позволяет ввести набор канонических переменных (соответствующая производящая функция дана в [26, 27]), в который упомянутые интегралы движения входят как обобщенные импульсы. А в качестве третьего обобщенного импульса может быть выбрана проекция момента на одну из осей системы координат, жестко связанной с молекулой. Координаты, сопряженные этим обобщенным импульсам, носят название координат Депри, две из которых – циклические. Следовательно, пара канонических переменных ω и p_ω, где ω – одна из координат Депри [28], а p_ω – сопряженный ей импульс, может быть использована для описания молекулярного вращения [16, 25].

Легко установить [27] связь между переменными ω и p_ω, с одной стороны, и фазовыми углами θ и ϕ, с другой, определяющими направление вектора момента относительно молекулярно-фиксированной системы координат в соответствии с формулами (2). Эта связь имеет вид

$$\left.\begin{aligned} \cos\theta &= p_\omega/J \\ \phi &= \pi/2 - \omega \end{aligned}\right\}. \qquad (17)$$

Скобки Пуассона из уравнений (15) и (16) можно записать в явном виде:

$$[J_\alpha, H_{r-v}] = \frac{\partial J_\alpha}{\partial \omega}\frac{\partial H_{r-v}}{\partial p_\omega} - \frac{\partial J_\alpha}{\partial p_\omega}\frac{\partial H_{r-v}}{\partial \omega}. \qquad (18)$$

С учетом условия (5) функция H_{r-v} может быть заменена на V_{ef} (9), а учитывая формулы (17), частные производные из (18) можно записать как

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial H_{r-v}}{\partial p_\omega} &= \frac{\partial V_{ef}}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial p_\omega} \\ \frac{\partial H_{r-v}}{\partial \omega} &= -\frac{\partial V_{ef}}{\partial \phi} \end{aligned}\right\}. \qquad (19)$$

Теперь очевидно, что из уравнений (12), определяющих точки стационарности ПВЭ, однозначно следуют условия (16).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, приведенное выше доказательство родственной связи между предложенным нами методом анализа вращательной динамики молекул и полной системой динамических уравнений движения, описывающих колебательно-вращательную динамику, придает методу недостающую ему прежде строгость. Подчеркнем еще раз, что в рамках нашего метода мы определяем (с помощью уравнений (8) и (12)) устойчивые оси вращения и равновесную молекулярную геометрию[3], включая возможные бифуркации при возрастании величины полного момента. При этом точность такого определения обусловлена лишь точностью численного решения системы уравнений (8) и (12), поскольку никаких приближений или огрублений сам метод, как теперь можно быть уверенным, не содержит, и вопросы типа "насколько точно учитывается колебательно-вращательное взаимодействие?" не имеют смысла. Кроме того, отпадает необходимость в обосновании принципа адиабатичности в отношении колебательного и вращательного типов движений, поскольку все переменные в нашем методе теперь равноправны. Сочетание строгости метода с концепцией ПВЭ, придающей методу ясность и наглядный физический смысл, делают его эффективным средством анализа молекулярного вращения.

Однако несмотря на очевидные достоинства метода, мы не можем считать его вполне завершенным, поскольку предметом исследования являются типично квантовые объекты, а наш подход имеет классическую природу, и ПВЭ (в виде совокупности всех ее стационарных точек), получаемая с помощью нашего метода, относится ко всей вращающейся молекуле в целом, без учета различных колебательных состояний, в которых она может находиться. В принципе каждому колебательному состоянию одной и той же молекулы должна соответствовать своя ПВЭ. Для изолированных и глубоко лежащих состояний привязка к ним может быть сделана [15], однако, в общем случае вопрос модификации ПВЭ в зависимости от колебательного состояния далек от своего разрешения. Определенные шаги в этом направлении были сделаны в работе [6], в которой полную колебательно-вращательную функцию Гамильтона предлагалось переразлагать в окрестности точек стационарности, и, как сейчас представляется, окончательное решение проблемы может быть найдено как раз на этом пути.

[3] Здесь уместно отметить практически полную идентичность нашего метода и метода так называемых относительных равновесий [29–31].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Watson J.K.G.* // Mol. Phys. 1968. V. 15. P. 479.
2. *Жилинский Б.И., Перевалов В.И., Тютерев Вл.Г.* Метод неприводимых тензорных операторов в теории спектров молекул. Новосибирск: Наука, 1987. 234 с.
3. *Tyuterev Vl.G.* // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 151. P. 97.
4. *Harter W.G., Patterson C.W.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 4241.
5. *Harter W.G.* // J. Stat. Phys. 1984. V. 36. P. 749.
6. *Петров С.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 587.
7. *Жилинский Б.И., Павличенков И.М.* // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. С. 387.
8. *Pavlichenkov I.M., Zhilinskii B.I.* // Ann. Phys. (N. Y). 1988. V. 184. P. 1.
9. *Sadovskii D.A., Zhilinskii B.I., Champion J.P., Pierre G.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 1523.
10. *Makarewicz J.* // Ibid. 1998. V. 108. P. 469.
11. *Kozin I.N., Pavlichenkov I.M.* // Ibid. 1996. V. 104. P. 4105.
12. *Петров С.В.* // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 73. С. 1107.
13. *Petrov S.V.* // Spectr. Lett. 1993. V. 26. P. 47.
14. *Жилинский Б.И., Петров С.В.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 196.
15. *Petrov S.V., Katsov K.M.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 246. P. 649.
16. *Петров С.В., Грановский А.А., Павлов–Веревкин В.Б.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 2185.
17. *Петров С.В.* // Там же. 1998. Т. 72. С. 508.
18. *Petrov S.V., Lokshtanov S.E.* // Rus. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 2. P. S317.
19. *Ельяшевич М.А.* // Тр. ГОИ. 1938. Вып. 106. С. 3.

20. *Kozin I.N., Belov S.P., Polyansky O.L., Tretyakov M.Yu.* // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 152. P. 13.

21. *Kozin I.N., Jensen P., Polanz O. et al.* // Ibid. 1996. V. 180. P. 402.

22. *Kozin I.N., Jensen P.* // Ibid. 1994. V. 163. P. 483.

23. *Jensen P., Li Yan, Hirsch G. et al.* // Chem. Phys. 1995. V. 190. P. 179.

24. *Петров С.В., Локштанов С.Е.* // Оптика и спектроскопия. 1999. Т. 87. С. 292.

25. *Augustin S.D., Miller W.H.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 3155.

26. *Архангельский Ю.А.* Аналитическая динамика твердого тела. М.: Наука, 1977. 328 с.

27. *Жилинский Б.И.* Теория сложных молекулярных спектров. М.: Изд-во МГУ, 1989. 201 с.

28. *Депри А.* // Механика (Сб. переводов). 1968. № 2. С. 3–9.

29. *Roberts R.M., de Sous Dias M.E.R.* // Nonlinearity. 1997. V. 10. P. 1719.

30. *Montaldi J.A., Roberts R.M.* // J. Nonlin. Sci. 1999. V. 9. P. 53.

31. *Kozin I.N., Roberts R.M., Tennyson J.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 140.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 301–305

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.182.2:541.12.03

ЭМПИРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КЛАСТЕРОВ

© 2002 г. Е. Н. Рыбин

Государственное унитарное предприятие "Электростальское научно-производственное объединение "Неорганика"", Электросталь

Поступила в редакцию 15.05.2001 г.

Подобрано математическое выражение для энергии Гельмгольца кластеров (эмпирическая модель), в которое входят параметры, подлежащие экспериментальному определению. Эмпирическая модель охватывает кластеры всех размеров, а также единичные молекулы. Она позволяет рассчитывать зависимость энергии Гельмгольца кластеров от их размера по экспериментальной зависимости скорости спонтанной нуклеации от пересыщения. Проведена обработка экспериментальных данных по спонтанной нуклеации паров ди-2-этилгексилсебацината. Определены значения параметров эмпирической модели для кластеров этого вещества.

Большую роль в расчетах кинетики нуклеации [1, 2] играет энергия Гельмгольца молекулярных агрегатов или кластеров с числом молекул от нескольких единиц до, приблизительно, сотни. В случае нуклеации пересыщенного пара для вычисления энергий Гельмгольца кластеров обычно используют капельную модель. Энергию Гельмгольца кластера принимают равной энергии Гельмгольца капельки с тем же числом молекул, обладающей объемными и поверхностными свойствами макроскопической жидкой фазы. Однако использование капельной модели для расчета скорости нуклеации пересыщенного пара может приводить к ошибке на много порядков. Попытки внесения корректив в капельную модель пока не привели к существенному улучшению соотношения между теорией и экспериментом.

Указанный недостаток капельной модели затрудняет решение некоторых других важных задач теории нуклеации, в частности, задачи о молекулярных ядрах конденсации (МоЯК). Существование МоЯК экспериментально обнаружил Я.И. Коган [3]. Он установил, что при конденсации пересыщенных паров некоторых малолетучих веществ, например диоктилсебацината, эффективными центрами нуклеации могут служить отдельные молекулы или атомы искусственно введенной активной примеси. Они получили название молекулярных ядер конденсации. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал [4–6] и сформулирована качественная теоретическая концепция МоЯК [7]. Следующий шаг – разработка количественной теории МоЯК – затрудняется необходимостью рассчитывать с удовлетворительной точностью энергетические характеристики кластеров с числом молекул g в диапазоне $2 \le g \le 15$. Капельная модель мало пригодна для этой области значений g. Выход из создавшегося затруднения могла бы дать эмпирическая модель кластеров, позволяющая рассчитывать энергию Гельмгольца кластера любого размера по экспериментальным данным, относящимся к спонтанной нуклеации.

В настоящем сообщении излагаются принципиальные основы такой модели. Предлагаемая модель связывает энергии Гельмгольца кластеров с параметрами, подлежащими определению из экспериментальных данных по зависимости скорости спонтанной нуклеации от пересыщения. Приводятся результаты числовых расчетов, проделанных для пересыщенного пара ди-2-этилгексилсебацината.

В основе модели лежит квазихимический подход к кластерам [2, 8]. В соответствии с этим подходом кластеры с одинаковым числом молекул рассматриваются как одна из компонент способной к превращениям газовой смеси, образованной мономолекулярным паром и кластерами различных размеров. Концентрации кластеров обычно очень малы. Поэтому можно считать, что "газ" кластеров подчиняется идеальным газовым законам. Тогда химический потенциал отдельной компоненты μ_g связан с концентрацией n_g кластеров из g молекул (g-кластеров) соотношением

$$\mu_g = \mu_g^\circ + kT\ln n_g, \qquad (1)$$

где μ_g° – значение μ_g при единичной концентрации g-кластеров; k – постоянная Больцмана; T – температура, K. Пусть концентрация кластеров измеряется их числом в 1 см^3. Тогда μ_g° представляет собой значение μ_g при $n_g = 1$ см$^{-3}$. Выразим μ_g° через энергию Гельмгольца g-кластера F_g°

$$\mu_g^\circ = F_g^\circ + p^\circ v^\circ = F_g^\circ + kT, \qquad (2)$$

где p^0 и v^0 – парциальное давление "газа" g-кластеров и объем, приходящийся на одну частицу этого газа при $n_g = 1$ см$^{-3}$.

Положим

$$F_g^0 = g\bar{F}_\infty^{(\alpha)} + \varphi_g = g\mu_\infty^{(\alpha)} + \varphi_g, \quad (3)$$

где $\bar{F}_\infty^{(\alpha)}$ и $\mu_\infty^{(\alpha)}$ – энергия Гельмгольца и химический потенциал молекул макроскопической жидкой фазы (мы приняли $\mu_\infty^{(\alpha)} = \bar{F}_\infty^{(\alpha)}$, так как для жидкостей при обычных давлениях $\bar{F}_\infty^{(\alpha)} - \mu_\infty^{(\alpha)} = Pv^{(\alpha)} \ll kT$; здесь P – внешнее давление, $v^{(\alpha)}$ – объем, приходящийся на одну молекулу жидкости). Нашей задачей является подбор подходящей функциональной зависимости φ от g. При больших g эта зависимость должна согласовываться с капельной моделью, а при малых g – давать удовлетворительные значения μ_g, включая μ_1.

Согласно капельной модели, разность $\tilde{F}_g$ между энергиями Гельмгольца g-кластера и такого же по массе элемента макроскопической жидкой фазы равна поверхностной энергии Гельмгольца капельки из g молекул:

$$\tilde{F}_g = 4\pi r^2\sigma, \quad (4)$$

где r – радиус капельки, σ – поверхностное натяжение. Последнее зависит от размера капельки. При больших r эта зависимость выражается формулой [9]:

$$\sigma = \sigma_\infty\left(1 - \frac{a}{r} + \ldots\right), \quad (5)$$

где σ_∞ – натяжение плоской поверхности, a – коэффициент, зависящий от температуры. Многоточие в (5) означает члены более высоких порядков малости по сравнению с a/r. Если перейти от радиуса капельки к числу молекул, то по (4) и (5)

$$\tilde{F}_g = \alpha_\infty g^{2/3}(1 + b/g^{1/3} + \ldots), \quad (6)$$

где $\alpha_\infty = 4\pi r_1^2\sigma_\infty$, $b = -a/r_1$, r_1 – величина, связанная с $v^{(\alpha)}$ соотношением:

$$4\pi r_1^3/3 = v^{(\alpha)}.$$

Чтобы удовлетворить сформулированным выше требованиям к φ_g, представим φ_g как сумму степенного ряда, в котором первые два члена такие же, как в (6):

$$\varphi_g = \alpha_\infty g^{2/3}(1 + k_1 g^{-1/3} + k_2 g^{-2/3} + k_3 g^{-1} + \ldots). \quad (7)$$

Выражение (7) дает общее решение поставленной задачи. Его следует рассматривать как эмпирическую формулу, в которой коэффициенты k_i подлежат экспериментальному определению. Они индивидуальны для каждого вещества и зависят только от температуры. Число слагаемых в (7) может быть различным в зависимости от возможностей эксперимента. При большем числе слагаемых формула (7) будет точнее передавать зависимость φ от g. Мы ограничимся четырьмя слагаемыми. Отделив от других третье слагаемое, не зависящее от g, получим:

$$\varphi_g = \alpha_\infty(g^{2/3} + k_1 g^{1/3} + k_3 g^{-1/3}) + \alpha_\infty k_2. \quad (8)$$

Формула (8) должна охватывать всю область малых значений g, включая значение $g = 1$. При $g = 1$

$$\varphi_1 = \alpha_\infty(1 + k_1 + k_3) + \alpha_\infty k_2. \quad (9)$$

Исключив k_2 из (8) с помощью (9), получаем

$$\varphi_g = \varphi_1 + \alpha_\infty[(g^{2/3} - 1) + k_1(g^{1/3} - 1) + k_3(g^{-1/3} - 1)]. \quad (10)$$

По (3), (2) и (1)

$$\varphi_1 = \mu_1 - kT\ln n_1 - \mu_\infty^{(\alpha)} - kT, \quad (11)$$

где μ_1 и n_1 – химический потенциал и концентрация молекул пара в заданном состоянии системы "мономолекулярный пар + кластеры"

$$\mu_1 = \mu_\infty^{(\beta)} + kT\ln(n_1/n_\infty) = \mu_\infty^{(\alpha)} + kT\ln(n_1/n_{1\infty}), \quad (12)$$

где $\mu_\infty^{(\beta)}$ и $n_{1\infty}$ – химический потенциал и концентрация молекул пара, равновесного по отношению к жидкости с плоской поверхностью. По (11) и (12)

$$\varphi_1 = -kT\ln n_{1\infty} - kT. \quad (13)$$

Большую роль в теории нуклеации играет расчет равновесных концентраций кластеров. Чтобы связать эмпирическую модель с равновесными концентрациями кластеров, рассмотрим изменение термодинамического потенциала Гельмгольца при изменении концентрации g-кластеров от n_g до $n_g + dn_g$ в закрытой системе, содержащей мономолекулярный пар и кластеры различных размеров. Пусть температура и давление в системе остаются постоянными. Тогда изменение термодинамического потенциала в расчете на один g-кластер

$$\Delta G_g = \mu_g - g\mu_1. \quad (14)$$

Воспользовавшись формулами (1)–(3) и (12), перепишем (14) в виде

$$\Delta G_g = \varphi_g + kT\ln n_g + kT - gkT\ln(n_1/n_{1\infty}). \quad (15)$$

Подставив (13) в (15), находим

$$\Delta G_g = \varphi_g - \varphi_1 + kT\ln(n_g/n_1) - (g-1)kT\ln(n_1/n_{1\infty}) = \overline{\overline{\Delta G_g}} + kT\ln(n_g/n_1), \quad (16)$$

где $\overline{\overline{\Delta G_g}}$ – значение ΔG_g при $n_g = n_1$,

$$\overline{\overline{\Delta G_g}} = \varphi_g - \varphi_1 - (g-1)kT\ln(n_1/n_{1\infty}) = \\ = \alpha_\infty[(g^{2/3}-1) + k_1(g^{1/3}-1) + k_3(g^{-1/3}-1)] - \\ - (g-1)kT\ln(n_1/n_{1\infty}). \quad (16a)$$

При равновесии $\Delta G = 0$. Тогда из (16) следует выражение для равновесной концентрации g-кластеров:

$$n_g = n_1\exp(-\overline{\overline{\Delta G_g}}/kT). \quad (17)$$

Коэффициенты k_1 и k_3 определяются из экспериментальной зависимости скорости спонтанной нуклеации I от пересыщения $S = n_1/n_{1\infty}$. При этом будем иметь в виду изотермическую нуклеацию. Это тот случай нуклеации, когда, наряду с пересыщенным паром, в газовой фазе присутствует неконденсирующийся газ в концентрации, намного превышающей концентрацию пара. Таким образом, обеспечивается достаточно быстрый отвод тепла от образующихся кластеров и их температура близка к температуре газовой фазы. Расчет скорости изотермической нуклеации приводит к формуле [2]:

$$I = Zb^*n^*, \quad (18)$$

где I – число сверхкритических зародышей новой фазы, образующихся за единицу времени в единице объема, n^* – равновесная концентрация критических зародышей, b^* – частота присоединения молекул пара к критическому зародышу, Z – множитель, по порядку величины близкий к 10^{-1}. Под критическим подразумевается зародыш с таким значением $g = g^*$, при котором n_g достигает минимума, а значит, $\overline{\overline{\Delta G_g}}$ – максимума. В этой точке

$$\left.\frac{d\overline{\overline{\Delta G_g}}}{dg}\right|_{g=g^*} = 0. \quad (19)$$

Подстановка (17) в (18) дает

$$I = Zb^*n_1\exp(-\overline{\overline{\Delta G^*}}/kT), \quad (20)$$

где согласно (16а),

$$\overline{\overline{\Delta G^*}} = \alpha_\infty[(g^{*2/3}-1) + k_1(g^{*1/3}-1) + \\ + k_3(g^{*-1/3}-1)] - (g^*-1)kT\ln S, \quad (21)$$

а подстановка (16а) в (19) дает

$$\frac{3kT\ln S}{2\alpha_\infty} = g^{*-1/3} + \frac{k_1}{2}g^{*-2/3} - \frac{k_3}{2}g^{*-4/3}. \quad (22)$$

Значения Z и b^* в (18) равны

$$Z = \left(\frac{\gamma}{2\pi kT}\right)^{1/2}, \quad \gamma = -\left.\frac{d^2\overline{\overline{\Delta G_g}}}{dg^2}\right|_{g=g^*},$$

$$b^* = \frac{4\pi r^{*2}\alpha_c p}{(2\pi mkT)^{1/2}} = 4\pi r_1^2 g^{*2/3}\alpha_c n_{1\infty} S\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2},$$

где p – давление пара, α_c – коэффициент конденсации, m – масса молекулы пара. Чтобы найти k_1 и k_3, нужно подставить в (21) и (22) экспериментальные значения g^* и $\overline{\overline{\Delta G^*}}$. Тогда (21) и (22) составят систему из двух линейных уравнений для k_1 и k_3.

Экспериментальные значения g^* определяются на основе формулы [10]:

$$g^* = d\ln n^*/d\ln S,$$

которая дает, совместно с формулой (18),

$$g^*_{\text{эксп}} = \frac{d\ln(I_{\text{эксп}}/Zb^*)}{d\ln S} = \frac{d\ln I_{\text{эксп}}}{d\ln S} - 1 \quad (23)$$

(здесь мы учли, что $Z \sim g^{*-2/3}$, $b^* \sim Sg^{*2/3}$). Экспериментальные значения $\overline{\overline{\Delta G^*}}$ можно определять по формуле

$$\overline{\overline{\Delta G^*_{\text{эксп}}}} = -kT\ln(I_{\text{эксп}}/Zb^*n_1), \quad (24)$$

приняв в ней $Z \approx (\alpha_\infty/\pi kT)^{1/2}/3g^{*2/3}_{\text{эксп}}$.

Воспользуемся эмпирической моделью кластеров для обработки экспериментальных данных по спонтанной нуклеации паров ди-2-этилгексилсебацината – одного из веществ, используемых для конденсации на МоЯК. Определение экспериментальной зависимости I от S при 20–20.6°C (температура конденсации несколько возрастала с увеличением пересыщения) осуществлялось при нормальном давлении неконденсирующегося газа (воздух с примесью аргона) [11]. Давление паров ди-2-этилгексилсебацината было меньше примерно на семь десятичных порядков. Таким образом, опыты проводились в условиях, характерных для изотермической нуклеации.

Выберем на экспериментальной зависимости I от S точку, в которой $I = 10^2$ см$^{-3}$ с$^{-1}$ ($T = 293.3$ K (20.1°C), $S = 3100$, $\alpha_\infty/kT = 31.8$). Определение g^* по (23) графическим методом дает (с поправкой на вышеупомянутый небольшой рост температуры) $g^* = 11$, а расчет $\overline{\overline{\Delta G^*}}/kT$ по (24) при коэффициенте конденсации $\alpha_c = 1$ – $\overline{\overline{\Delta G^*}}/kT = 28.7$. Подставив эти величины в (21), (22) и решив уравнения (21), (22) относительно k_1, k_3 получим: $k_1 = -0.9$, $k_3 = -1.05$. В данном случае $n_{1\infty} \cong 5 \times 10^8$ см$^{-3}$, и (9), (13) дают

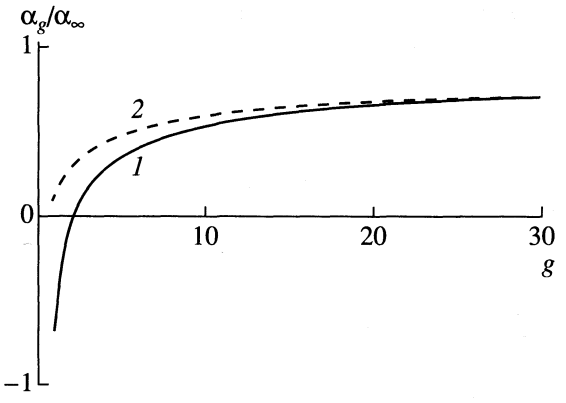


Рис. 1. Зависимости α_g/α_∞ (*1*) и $1–0.9\,g^{-1/3}$ (*2*) от g для кластеров ди-2-этилгексилсебацината при 20.1°C.

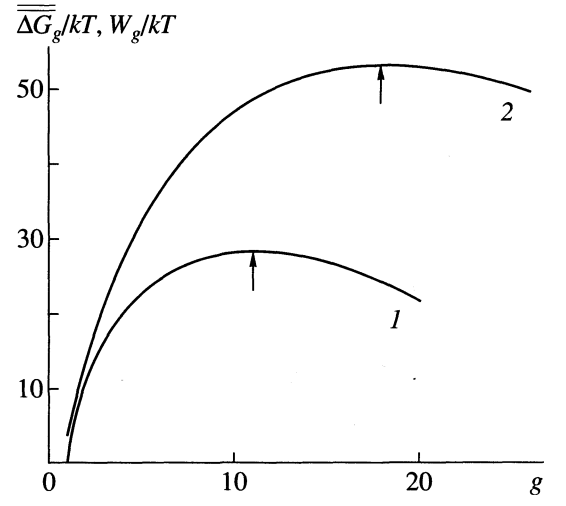


Рис. 2. Зависимости $\overline{\overline{\Delta G_g}}/kT$ (*1*) и W_g/kT (*2*) от g для кластеров ди-2-этилгексилсебацината при 20.1°C и пересыщении 3100. Стрелками показано положение точек максимума.

$k_2 = 0.29$. Таким образом, для ди-2-этилгексилсебацината при $T = 293.3$ K получаем:

$$\alpha_g/\alpha_\infty = \varphi_g/\alpha_\infty g^{2/3} =$$
$$= 1 - 0.9g^{-1/3} + 0.29g^{-2/3} - 1.05g^{-1}.$$

Воспользовавшись этой зависимостью для расчета скорости нуклеации при $T = 293.8$ K (20.6°C), $S = 8500$, найдем: $I = 0.64 \times 10^7$ см$^{-3}$ с$^{-1}$. Соответствующие экспериментальное значение равно:

$$I_{\text{эксп}} = 1 \times 10^7 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

График полученной зависимости α_g/α_∞ от g изображен на рис. 1, кривая *1*; линией *2* показана зависимость от g суммы двух первых слагаемых. Из рис. 1 видно, что при $g > 20$ обе кривые сливаются. Следовательно, при $g > 20$ два последних слагаемых дают пренебрежимо малый вклад в α_g/α_∞. Их влияние проявляется в области меньших значений g. Там оно довольно быстро возрастает с уменьшением g.

На рис. 2 представлены в графическом виде результаты расчетов $\overline{\overline{\Delta G_g}}/kT$ по (16а) с использованием найденных значений k_1 и k_3. Там же показана работа образования кластеров W_g, рассчитанная в соответствии с капельной моделью. Расчет W_g проводили по формуле

$$W_g = \tilde{F}_g - \tilde{F}_1 - (g-1)kT\ln S,$$

где $\tilde{F}_g = \alpha_\infty g^{2/3}$ при $g > 2$ и, согласно [12], $\tilde{F}_1 = kT \times \ln(n^{(\alpha)}/n_{1\infty})$. Эмпирическая и капельная модели дают сильно различающиеся результаты (рис. 2). Значения W_g оказываются завышенными по сравнению с $\overline{\overline{\Delta G_g}}$. При $g = 11$ превышение составляет 1.7 раза, а при $g = 18$ – почти 2.2 раза. Капельная модель дает также сильно завышенные значения g^* (18 вместо 11).

Так как эмпирическая модель рассчитывается по экспериментальным данным, она должна с удовлетворительной точностью воспроизводить энергетические характеристики кластеров. Значения $\overline{\overline{\Delta G_g}}$, полученные с помощью эмпирической модели, могут быть использованы для расчета кинетики нуклеации на МоЯК.

Рассмотренный случай не исчерпывает все возможности применения эмпирической модели. Эта модель позволяет по новому подойти к экспериментальному исследованию нуклеации. Основной целью большинства экспериментов являлась проверка теории нуклеации. При этом теоретические расчеты велись на основе капельной модели. Строго говоря, в капельную модель входит зависимость поверхностного натяжения от размера капельки (влияние кривизны поверхности). В случае достаточно крупных капелек она дается формулой (5), где a – величина, которая, как и σ_∞, должна определяться экспериментально. Однако способы экспериментального определения a пока отсутствуют, а теоретические оценки a очень сложны и носят весьма приближенный характер. При расчетах энергии Гельмгольца капелек обычно пренебрегают влиянием кривизны. Таким образом, капельная модель не обеспечивает необходимую точность расчетов. Данный недостаток усиливается при переходе к предельно малым капелькам и кластерам, у которых к тому же зависимость энергии Гельмгольца от размера приобретает более сложный характер. Принципиально важным является то, что эта зависимость, подобно (5), должна содержать параметры, определяемые из эксперимента. Эмпирическая модель

позволяет направить экспериментальные исследования нуклеации на определение указанных параметров. Целью таких исследований становится не очередная проверка теории нуклеации с констатацией согласия или расхождения капельной модели с экспериментом, а получение достоверной первичной информации о реальных свойствах кластеров в широком диапазоне размеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Volmer M.* Kinetik der Phasenbildung. Steinkopf, Dresden, Leipzig. 1939. (Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986).
2. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Собрание избранных трудов. Т. 3. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. Гл. 7.
3. *Коган Я.И.* // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161. № 2. С. 388.
4. *Коган Я.И.* // Там же. 1971. Т. 197. № 1. С. 121.
5. *Коган Я.И., Никитин О.Т., Донецкая Л.Е. и др.* // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 6. С. 1423.
6. *Коган Я.И.* // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. В. 10–11. С. 1794.
7. *Коган Я.И.* // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 2. С. 208.
8. *Куни Ф.М., Русанов А.И.* // Теорет. и мат. физика. 1970. Т. 2. № 2. С. 265.
9. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 42.
10. *Коденев Г.Г.* Образование флуктуирующих зародышей в пересыщенном паре. Новосибирск. Препринт № 3. Институт геологии и геофизики СО АН СССР. 1984.
11. *Рыбин Е.Н., Панкратова М.Е., Коган Я.И.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 5. С. 1036.
12. *Русанов А.И., Куни Ф.М., Щекин А.К.* // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 2. С. 309.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 306–312

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

УЧЕТ НЕАДИАБАТИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С ВОЛНОВЫМИ ФУНКЦИЯМИ ГРУБОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ БОРНА–ОППЕНГЕЙМЕРА

© 2002 г. И. В. Михайлов, Н. Ф. Степанов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 16.05.2001 г.

Обсуждена возможность учета неадиабатического взаимодействия в тех случаях, когда для представления полной молекулярной волновой функции используется волновая функция только одного электронного состояния, взятая при нескольких фиксированных ядерных конфигурациях. Показана применимость этого подхода на примере модельных задач о связанных гармонических осцилляторах при использовании волновой функции основного состояния быстрой подсистемы.

Неадиабатические эффекты относятся к числу самых важных [1] и интересных в квантовой теории молекул. Под неадиабатическим взаимодействий (НАВ) будем понимать связь (взаимодействие) функций электронных состояний, используемых для представления молекулярной волновой функции. В данной работе рассмотрены варианты представлений с волновыми функциями грубого приближения Борна–Оппенгеймера [2], а также возможности этих представлений при учете НАВ для простых, хотя и имеющих самостоятельный интерес [3–16] систем связанных гармонических осцилляторов.

НЕАДИАБАТИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И РАЗЛИЧНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ

Оставляя в стороне вопрос о полноте используемых ниже базисов, мы ограничимся рассмотрением разложений полной молекулярной волновой функции $\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$ по некоторому конечному числу (блоку α) функций взаимодействующих электронных состояний. Для произвольного электронного базиса $\{\phi_n(\mathbf{q}|\mathbf{Q})\}$ имеем

$$\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \sum_{\alpha} \phi_n(\mathbf{q}|\mathbf{Q})\chi_n(\mathbf{Q}).$$

(Здесь символ α под знаком суммы означает суммирование по блоку α). Интегрирование уравнения Шредингера

$$(\hat{H} - E)\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = 0$$

по электронным координатам приводит к системе связанных дифференциальных уравнений

$$\hat{T}_{\mathbf{Q}}\chi_n + \sum_m \langle \phi_n|\hat{T}_{\mathbf{Q}}|\phi_m\rangle_{\mathbf{q}}\chi_m + \sum_m \langle \phi_n|\hat{H}_{\mathrm{el}}|\phi_m\rangle_{\mathbf{q}}\chi_m - E_n\chi_n = 0. \quad (1)$$

Здесь $\hat{T}_{\mathbf{Q}}$ – оператор кинетической энергии ядер, $\hat{H}_{\mathrm{el}}$ – электронный гамильтониан, $\mathbf{q}$ и $\mathbf{Q}$ – наборы электронных и ядерных координат. Система (1) дает представление о величинах, принципиально определяющих связывание произвольных электронных состояний: это недиагональные матричные элементы операторов $\hat{T}_{\mathbf{Q}}$ и $\hat{H}_{\mathrm{el}}$, которые носят название матричных элементов неадиабатического взаимодействия. Очевидно, что свойства этих матричных элементов существенно зависят от используемого представления.

При общепринятом разделении молекулы на "быструю" (электронную) и "медленную" (ядерную) подсистемы в роли электронного базиса выступают собственные функции $\varphi_n(\mathbf{q}|\mathbf{Q})$ оператора $\hat{H}_{\mathrm{el}}$. Представление

$$\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \sum_{\alpha} \varphi_n(\mathbf{q}|\mathbf{Q})\chi_n(\mathbf{Q}), \quad (2)$$

построенное с их помощью, является, пожалуй, самым естественным и прозрачным с точки зрения физического смысла. Оно очень удобно в адиабатическом (т.е. с одним слагаемым) варианте, с которым связаны понятие поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и представление о геометрической конфигурации молекул. Именно к представлению (2) относится определение НАВ

как взаимодействия электронного и ядерного движений в молекуле, поскольку только в нем появляется четкое математическое выражение влияния движения ядер на связь электронных состояний. Величины $\langle \varphi_n|\hat{T}_{\mathbf{Q}}|\varphi_m\rangle_{\mathbf{q}}$, определяющие эту связь, часто называют матричными элементами вибронного взаимодействия, или вибронной связи. По своей сути они характеризуют степень зависимости электронных функций от ядерных координат. Матричные элементы вибронного взаимодействия быстро растут в областях сближения ППЭ или даже становятся бесконечно большими в точках (на гиперлиниях) пересечения или касания поверхностей, поскольку в этих областях изменения ядерных переменных происходит резкое или даже скачкообразное изменение характера электронных волновых функций [17–19].

Это обстоятельство превращает расчет матричных элементов $\langle \varphi_n|\hat{T}_{\mathbf{Q}}|\varphi_m\rangle_{\mathbf{q}}$, а следовательно, и учет НАВ в обсуждаемом представлении (особенно для нескольких электронных состояний и нескольких ядерных степеней свободы) в весьма непростую задачу [20, 21]. Несмотря на некоторые технические усовершенствования алгоритмов такого расчета [22–27], в целом преобладает тенденция обходных маневров, самый простой из которых заключается в замене матричных элементов НАВ эмпирическими постоянными, тогда как другие подходы основаны на напрашивающейся смене представления, при которой ясная физическая картина обычно теряется.

Одним из наиболее привлекательных выглядит получивший достаточно широкое распространение подход, заключающийся в переходе внутри блока α от электронных состояний $\varphi_n(\mathbf{q}|\mathbf{Q})$ к их линейным комбинациям, так называемым диабатическим [28, 29] состояниям $\tilde{\varphi}_n(\mathbf{q}|\mathbf{Q})$ при том условии, что в новом представлении матричные элементы $\langle \tilde{\varphi}_n|\hat{T}_{\mathbf{Q}}|\tilde{\varphi}_m\rangle_{\mathbf{q}}$ становятся минимальными (так как в общем случае таким способом невозможно [30] добиться строгого выполнения равенства $\langle \tilde{\varphi}_n|\hat{T}_{\mathbf{Q}}|\tilde{\varphi}_m\rangle_{\mathbf{q}} = 0$). Полученные линейные комбинации, вообще говоря, не будут собственными функциями оператора $\hat{H}_{\text{el}}$, и связь новых электронных состояний определяется матричными элементами $\langle \tilde{\varphi}_n|\hat{H}_{\text{el}}|\tilde{\varphi}_m\rangle_{\mathbf{q}}$. К настоящему времени в литературе описано множество самых разнообразных процедур построения диабатического представления [31].

Более радикальная смена представления, тождественно приводящая к нулю величины $\langle \varphi_n|\hat{T}_{\mathbf{Q}}|\varphi_m\rangle_{\mathbf{q}}$, заключается в использовании функций грубого приближения $\varphi_n(\mathbf{q}|\mathbf{Q}_0)$. Идея использования электронных волновых функций с фиксированной ядерной конфигурацией восходит к теории запрещенных переходов Герцберга–Теллера [32], хотя сам термин "грубое приближение Борна–Оппенгеймера", которым мы пользуемся, появился несколько позже [2]. Существенным недостатком представления грубого приближения

$$\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \sum_{\alpha} \varphi_n(\mathbf{q}|\mathbf{Q}_0)\chi_n(\mathbf{Q}) \qquad (3)$$

является то, что одновременно делает обращение с ним таким простым: волновые функции всех электронных состояний берутся только в одной точке пространства ядерных координат. При этом взаимодействие электронных состояний целиком определяется простыми в счете матричными элементами $\langle \varphi_n(\mathbf{q}|\mathbf{Q}_0)|\hat{H}_{\text{el}}|\varphi_m(\mathbf{q}|\mathbf{Q}_0)\rangle_{\mathbf{q}}$.

Заметим, что при смене представления обычно предполагается сохранение того размера (и состава) блока α, каким он был в представлении (2). В данном случае, однако, размер блока зависит еще от одного обстоятельства. Ведь чтобы с помощью функций грубого приближения получить полную молекулярную волновую функцию $\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$ хорошего качества в некоторой достаточно большой области пространства ядерных координат, может потребоваться очень большое число базисных функций $\varphi_n(\mathbf{q}|\mathbf{Q}_0)$, значительно превышающее размер исходного блока α. Видимо, поэтому представлением грубого приближения пользуются очень редко, да и то в основном в его адиабатическом варианте [33–35], который мало того, что не может быть обоснован для данного электронного состояния каким-либо наглядным способом, сравнимым с оценкой положения потенциальной поверхности, но и не всегда годится даже для получения качественных оценок (когда нужны быстрые, недорогие результаты). Что касается блочного представления грубого приближения, то нам известен единственный пример использования полного электронного базиса в этом приближении для представления $\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$, когда в блоке α решалась система связанных уравнений, а взаимодействие между состояниями блока α и остальными состояниями учитывалось по теории возмущений [36].

Использование одной единственной точки пространства ядерных координат является, видимо, критическим недостатком грубого приближения. Однако с помощью функций этого приближения можно пытаться конструировать и другие представления, сохраняющие свое преимущество в смысле параметрической независимости от ядерных координат и в то же время не привязанные только к одной ядерной конфигурации. Наи-

более общим выглядит, по-видимому, следующее разложение:

$$\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \sum_{\alpha} \sum_{k}^{N_c(n)} \varphi_n(\mathbf{q}|\mathbf{Q}_{nk})\chi_{nk}(\mathbf{Q}). \qquad (4)$$

Такая запись напоминает представление молекулярной орбитали в виде линейной комбинации локализованных атомных орбиталей (АО), когда на каждый центр помещают необходимое число АО. Однако здесь не имеется в виду, что для всех электронных состояний, включенных в блок α, обязательно используется один и тот же набор ядерных конфигураций (т.е. что для каждого n суммирование по k происходит для фиксированного, не меняющегося при разных n, конечного набора $\{\mathbf{Q}_{nk}\}$). Скорее предполагается (это и подразумевает двойной индекс у $\mathbf{Q}_{nk}$), что каждому n соответствует свой, более подходящий, отражающий особенности потенциальной поверхности именно этого состояния набор ядерных конфигураций.

Таким образом, разложение (4) выглядит альтернативой блочному варианту грубого приближения в том смысле, что вместо использования большого числа функций $\varphi_n(\mathbf{q}|\mathbf{Q}_0)$, найденных для одной точки потенциальной поверхности, предлагается использовать электронные функции, взятые при нескольких фиксированных ядерных конфигурациях. При этом появляется возможность заметно расширить область охвата $\mathbf{Q}$-пространства либо в интересующей области повысить точность аппроксимации функций неадиабатического приближения. Ниже мы рассмотрим на конкретных примерах упрощенный вариант представления (4), в котором используется функция одного состояния быстрой подсистемы, вычисленная в различных точках пространства ядерных координат,

$$\Psi_n(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \sum_{k}^{N_c} \varphi_n(\mathbf{q}|\mathbf{Q}_k)\chi_k(\mathbf{Q}). \qquad (5)$$

Представление (5), конечно, не совпадает с адиабатическим, поскольку хотя формально и записывается для волновой функции одного электронного состояния, фактически представляет собой разложение по блоку "электронных" состояний, нумеруемых числом k. По сути, это просто объединение нескольких грубых адиабатических представлений в одно. Поэтому неудивительно, что диагональные или адиабатические ядерные задачи для представления (5) будут задачами о движении ядер при наличии потенциалов грубого приближения

$$\{\hat{T}_{\mathbf{Q}} + \langle \varphi_n(\mathbf{q}|\mathbf{Q}_k)|\hat{H}_{\text{el}}|\varphi_n(\mathbf{q}|\mathbf{Q}_k)\rangle_{\mathbf{q}}\}\chi_{ni} = E_{ni}\chi_{ni}.$$

Они выглядят так же, как и в других представлениях (т.е. включают обычные кинетическое и потенциальное слагаемые). Но такой же вид вследствие неортонормированности базиса $\{\varphi_n(\mathbf{q}|\mathbf{Q}_k)\}$ имеют и величины, определяющие неадиабатическую связь этих уравнений:

$$\hat{T}_{\mathbf{Q}}\langle \varphi_n(\mathbf{q}|\mathbf{Q}_k)|\varphi_n(\mathbf{q}|\mathbf{Q}_l)\rangle_{\mathbf{q}} +$$
$$+ \langle \varphi_n(\mathbf{q}|\mathbf{Q}_k)|\hat{H}_{\text{el}}|\varphi_n(\mathbf{q}|\mathbf{Q}_l)\rangle_{\mathbf{q}}.$$

Этим исследуемое представление отличается и от представления (3), и от представления (1), в которых неадиабатическое взаимодействие выражается или только матричными элементами мультипликативного оператора, или в виде суммы оператора $\underline{\nabla}_{\mathbf{Q}}$ и потенциального слагаемого.

В интересующих нас ситуациях сильного взаимодействия электронных состояний представление (5) можно было бы попытаться использовать для уточнения колебательной структуры одного из таких состояний, чему по идее и должно способствовать расширение электронного базиса за счет увеличения числа ядерных конфигураций. Однако появляющиеся при этом дополнительные электронные состояния (о которых заранее нельзя сказать, будут ли они выполнять какую-нибудь функцию кроме вспомогательной) со своими колебательными системами могут серьезно усложнить ситуацию в случае весьма вероятных наложений разных систем друг на друга. Кроме того, не совсем понятно, насколько существенно увеличение размерности задачи (за счет увеличения числа используемых конфигураций) будет влиять на улучшение результатов. Здесь можно обсуждать конкуренцию между представлениями (3) и (5): с одной стороны, мы выигрываем в том, что используем волновую функцию только одного электронного состояния, но, с другой стороны, неизвестно, сравнимы ли будут необходимые для примерно одинакового уточнения уровней энергии размеры блоков в том и другом случаях. (Обсуждаемый подход, правда, имеет некоторые резервы, так как существует возможность перехода от представления (5) к более гибкому представлению (4).) Эффективность обсуждаемого представления будет серьезно зависеть и от выбора точек в $\mathbf{Q}$-пространстве, причем в каждой конкретной ситуации эту проблему, видимо, придется решать по-своему (здесь может помочь учет особенностей ППЭ). Для молекулярных систем, у которых потенциальная поверхность рассматриваемого состояния имеет несколько минимумов (т.е. при наличии некоторого числа изомеров), можно выбрать равновесные ядерные конфигурации (такой подход, например, используется Л.А. Грибовым [37]), а при необходимости и другие особые точки в $\mathbf{Q}$-пространстве, например, седловые или точки локальных максимумов. Не будем вдавать-

ся, однако, в детали этой проблемы, поскольку нас интересует другой аспект задачи, а именно, построение функций, учитывающих неадиабатические эффекты на базе грубого приближения Борна–Оппенгеймера.

МОДЕЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

Наша цель заключается в том, чтобы выяснить, можно ли с помощью представлений на основе грубого адиабатического приближения, в частности представления (5), получить достаточно хорошие результаты для данного электронного состояния, а затем попытаться учесть неадиабатическое взаимодействие и сравнить возможности разных представлений на примере модельной задачи о связанных гармонических осцилляторах.

Гамильтониан рассматриваемой системы связанных осцилляторов имеет вид

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i,j} V_{ij}.$$

Здесь $\hat{h}_i$ – гамильтониан одного гармонического осциллятора

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2}\omega_i^2 Q_i^2,$$

а V_{ij} – потенциалы ангармонической связи. По величине частот колебаний осцилляторы можно разделить на "быстрые" и "медленные" и пользоваться приемами решения молекулярных задач, причем в быструю подсистему достаточно включить только один осциллятор. В то же время точные уровни энергии системы связанных осцилляторов проще всего получить, записав матрицу оператора $\hat{H}$ в базисе, состоящем из произведений собственных функций несвязанных гармонических осцилляторов, и найдя ее собственные значения.

В случае двух осцилляторов имеем

$$\hat{H} = \hat{h}_x + \hat{h}_y + V(x, y) =$$
$$= -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \omega_x^2 x^2 - \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \omega_y^2 y^2 + V(x, y).$$

Были рассмотрены три варианта связи осцилляторов

$$V(x, y) = \begin{cases} \alpha x^2 y^2, & \text{(A)} \\ \alpha(x^2 y + \beta y^3), & \text{(B)} \\ \alpha xy. & \text{(C)} \end{cases}$$

Первые два варианта, неоднократно использовавшиеся ранее в литературе, определяют разделение системы уровней энергии осцилляторов на независимые (четные и нечетные) подсистемы, поскольку они квадратичны или по обеим координатам (A) или по одной координате (B). В третьем варианте разделения на независимые подсистемы уровней нет.

Что касается разделения на быструю и медленную подсистемы, то для данной модельной задачи оно весьма мало чувствительно к соотношению частот осцилляторов, так как остается применимым даже в изотропном случае [5]. Если координатой быстрого колебания (аналогом электронных координат в молекулярных задачах) считать координату x, то гамильтонианы быстрой подсистемы в трех рассматриваемых вариантах записываются следующим образом:

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{1}{2}\tilde{\omega}_x^2(y)x^2 + \frac{1}{2}\omega_y^2 y^2,$$

где $\tilde{\omega}_x(y) = \begin{cases} (\omega_x^2 + 2\alpha y^2)^{1/2} & \text{для (A)}, \\ (\omega_x^2 + 2\alpha y)^{1/2} & \text{для (B)}, \end{cases}$

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}(y)^2} + \frac{1}{2}\omega_x^2 \tilde{x}(y)^2 + \frac{1}{2}\left(\omega_y^2 - \frac{\alpha^2}{\omega_x^2}\right)y^2,$$

где $\tilde{x}(y) = x + \dfrac{\alpha y}{\omega_x^2}$ для (C).

Собственные функции этих операторов имеют тот же простой вид, что и обычные функции гармонического осциллятора:

$$\varphi_{n_x}(x|y) = \left[\frac{(\tilde{\omega}_x(y))^{1/2}}{\pi^{1/2} 2^{n_x} n_x!}\right]^{1/2} H_{n_x}((\tilde{\omega}_x(y))^{1/2}) \times$$
$$\times \exp\left(-\frac{1}{2}\tilde{\omega}_x(y)x^2\right) \text{ для (A) и (B)},$$

$$\varphi_{n_x}(x|y) = \left[\frac{\omega_x^{1/2}}{\pi^{1/2} 2^{n_x} n_x!}\right]^{1/2} H_{n_x}(\omega_x^{1/2}\tilde{x}(y)) \times$$
$$\times \exp\left(-\frac{1}{2}\omega_x \tilde{x}(y)^2\right) \text{ для (C)}.$$

Данное обстоятельство позволяет получить интересующие нас матричные элементы в аналитическом виде. Состояниям быстрой подсистемы соответствует система потенциальных кривых, коль скоро эта система одномерна. Не останавливаясь в данном изложении на том, что из себя представляют потенциальные кривые и матричные элементы НАВ в каждом из трех вариантов, обсудим лишь некоторые численные результаты.

В табл. 1 представлены разности между точными значениями энергии четных состояний (n_x, n_y) варианта A при $\omega_x = 1.3$, $\omega_y = 0.7$ и $\alpha = 0.1$ и вычис-

Таблица 1. Сходимость уровней в зависимости от числа состояний (N) быстрой подсистемы в представлении (3)

N	$(n_x, n_y) = (0, 0)$	$(n_x, n_y) = (0, 1)$	$(n_x, n_y) = (0, 2)$	$(n_x, n_y) = (2, 0)$	$(n_x, n_y) = (2, 2)$	$(n_x, n_y) = (4, 0)$
1	0.002 020 696	0.001 373 580	0.005 483 204			
2	0.000 005 616	0.000 007 581	0.000 062 174	0.012 783 584	0.021 599 996	
3	0.000 000 017	0.000 000 092	0.000 000 921	0.000 088 101	0.000 546 583	0.033 231 149
4	0	0.000 000 001	0.000 000 020	0.000 000 418	0.000 010 165	0.000 434 638
5		0	0	0. 000 000 001	0.000 000 269	0.000 003 324
6				0	0.000 000 010	0.000 000 020
Точные значения	1.025 451 255	1.773 964 812	2.517 721 628	3.715 129 292	5.544 586 914	6.396 251 226

Примечание. Приведена разница между получающимися и точными уровнями. Вариант А, $\omega_x = 1.3$, $\omega_y = 0.7$, $\alpha = 0.1$. Все функции фиксированы в точке $y_0 = 1.4$.

Таблица 2. Влияние выбора точки y_0 в представлении (3) на положение уровней энергии (вариант А, $\alpha = 0.1$)

y_0	$(n_x, n_y) = (0, 0)$	$(n_x, n_y) = (0, 1)$	$(n_x, n_y) = (0, 2)$	$(n_x, n_y) = (0, 3)$	$(n_x, n_y) = (0, 4)$	$(n_x, n_y) = (0, 5)$	..	$(n_x, n_y) = (0, 9)$	$(n_x, n_y) = (0, 10)$
0.82	1.025 987	1.777 009	2.528 031	3.279 053	4.030 075	4.781 097	..	7.785 184	8.536 206
1.42	1.027 595	1.775 337	2.523 078	3.270 820	4.018 561	43.766 302	..	7.757 268	8.505 010
1.83	1.031 601	1.776 649	2.521 698	3.266 747	4. 011 795	4.756 844	..	7.737 038	8.482 087
2.17				3.265 546			..		
2.46					4.007 245		..	..	
2.73						4.747 077	..		
.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	..	.....	.....
3.60							..	7.691 714	
3.79							..		8.424 915

Примечание. Приведены результаты расчета для одного, основного состояния быстрой подсистемы. Подчеркнуты минимально достижимые значения.

Таблица 3. Сходимость уровней в зависимости от числа (N) состояний (числа точек) в исследуемом представлении с φ_0 (вариант А, $\alpha = 0.1$)

N	$(n_x, n_y) = (0, 0)$	$(n_x, n_y) = (0, 1)$	$(n_x, n_y) = (0, 3)$	$(n_x, n_y) = (0, 7)$	$(n_x, n_y) = (2, 0)$	$(n_x, n_y) = (2, 2)$	$(n_x, n_y) = (4, 0)$
1	0.001 020 217	0.005 449 604	0.027 011 982	0.100 400 307			
1 (0.82)	0.000 536 067	0.003 044 393	0.020 764 650	0.086 468 731			
2	0.000 001 501	0.000 015 387	0.000 413 358	0.006 122 132	0.003 744 986	0.032 401 902	
3	0.000 000 006	0.000 000 073	0.000 004 466	0.000 237 792	0.000 028 046	0.000 451 076	0.030 618 536
4	0	0	0.000 000 066	0.000 009 881	0.000 000 245	0.000 006 481	0.000 675 645
5			0.000 000 001	0.000 000 392	0.000 000 002	0.000 000 131	0.000 019 184
Точные значения	1.025 451 255	1.773 964 812	3.258 288 322	6.196 671 773	3.715 129 292	5.544 586 914	6.396 251 226

Примечание. Приведена разница между получающимися и точными уровнями. Набор точек: 0; 1.52; 1.92; 2.02; 2.12.

ленными с помощью представления (3) для точки $y = 1.4$. Примерно такие же разности получены и для точки $y = 0$. Для уровней нечетных состояний вычисленные разности такого же порядка величины. Эти результаты свидетельствуют о достаточно быстрой сходимости значений энергии по мере роста числа используемых функций грубого приближения для быстрой подсистемы. Данные табл. 2 демонстрируют для той же задачи влияние выбора точки y_0 на положение уровней энергии состояния $(0, n_y)$. Как того и следовало ожидать из формы потенциальной кривой для этого варианта, по мере увеличения n_y наилучшее приближение достигается при бóльших величинах y_0.

Таблица 4. Сходимость уровней в зависимости от числа (N) состояний (числа точек) в исследуемом представлении с φ_0 (вариант А, $\alpha = 10$)

N	Набор	$(n_x, n_y) = (0, 0)$	$(n_x, n_y) = (0, 1)$	$(n_x, n_y) = (0, 2)$	$(n_x, n_y) = (2, 0)$	$(n_x, n_y) = (0, 3)$	$(n_x, n_y) = (0, 4)$
5	I	0.000 059 18	0.000 012 97	0.000 259 18	0.001 137 66	0.000 767 68	0.003 588 68
5	II	0.000 015 29	0.000 373 78	0.002 301 84	0.001 411 98	0.011 874 84	0.033 412 42
5	III	0.000 009 23	0.000 059 25	0.000 498 56	0.000 696 84	0.002 852 51	0.009 894 38
5	IV	0.000 008 50	0.000 112 13	0.000 820 76	0.000 788 53	0.004 689 07	0.015 098 21
7	IV	0.000 000 72	0.000 000 08	0.000 009 58	0.000 071 29	0.000 010 24	0.000 067 33
7	II	0.000 000 11	0.000 000 95	0.000 010 95	0.000 026 78	0.000 083 05	0.000 396 07
9	II	1.777 438 24	3.584 867 64	4.915 480 05	6.021 801 56	6.353 223 94	7.765 029 13
Точные значения		1.777 438 2	3.584 867 64	4.915 479	6.021 79	6.353 2	7.67(5)

Примечание. При вычислении разностей уровней энергии в качестве ориентира приняты значения, получившиеся при использовании девяти точек. Наборы точек: I – 0, 0.7, 0.9, 1.2, 1.5; II – 0, 0.45, 0.6, 0.8, 1, 1.3, 1.5, 1.74, 2; III – 0, 0.5, 0.8, 1, 1.3; IV – 0, 0.5, 0.7, 0.95, 1.2, 1.5, 1.9.

Таблица 5. Величины неадиабатических эффектов (%) для представлений (2) и (5) (вариант А, $\omega_x = 1.3$, $\omega_y = 0.7$, $y_0 = 0$)

Представление	α	(n_x, n_y)						
		(0, 0)	(0, 1)	(0, 2)	(0, 3)	(0, 4)	(0, 5)	(0, 6)
(2)	0.1	0.013					0.011	
(5)	0.1	0.1	0.3	0.58	0.83			1.62
(5)	10	17	37.8	58.7	67.8	76		

В табл. 3 и 4 для той же задачи продемонстрирована сходимость значений энергии при использовании для полной волновой функции представления (5) с функцией основного состояния быстрой подсистемы для двух значений параметра α: 0.1 и 10. В табл. 5 представлены величины неадиабатических эффектов (т.е. разность между адиабатическими и точными уровнями энергии, %) для уровней основного состояния быстрой подсистемы в разных представлениях.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что для системы связанных осцилляторов действительно важен учет неадиабатического взаимодействия, но специфика этого взаимодействия для данной задачи в том, что все состояния быстрой подсистемы связаны со своими ближайшими соседями плавно растущими матричными элементами НАВ и образуют единый блок, в котором нельзя выделить ни одной сколько-нибудь обособленной группы взаимодействующих состояний (в отличие от того, что обычно встречается для молекулярных систем). В такой ситуации любое рассмотрение необходимо начинать с основного состояния быстрой подсистемы, а вопрос о неадиабатической связи можно свести к тому, какой размер блочного представления окажется достаточным для того, чтобы уровни основного состояния сошлись к точным с заданной точностью. При этом число состояний (помимо φ_0), которые необходимо принять в расчет, обычно зависит от того, насколько сильно связаны осцилляторы, т.е. от величины α.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Köppel H., Domcke W., Cederbaum L.S* // Adv. Chem. Phys. 1984. V. 57. P. 59.
2. *Longuet-Higgins H.C.* // Adv. Spectrosc. 1961. V. 2. P. 429.
3. *Noid D.W., Koszykowski M.L., Marcus R.A.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 1981. V. 32. P. 267.
4. *Rice S.A.* // Adv. Chem. Phys. 1981. V. 47. P. 117.
5. *Ezra G.S.* // Chem. Phs. Lett. 1983. V. 101. P. 259.
6. *Tung T., Dang N.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 5019.
7. *Frey G., Holdship S.J.* // Mol. Phys. 1988. V. 64. P. 191.
8. *Ferretti A.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 5517.
9. *Špirko V., Čižek* // Ibid. 1995. V. 102. P. 8906.
10. *Špirko V., Čižek* // Ibid. 1997. V. 106. P. 6338.
11. *Nordholm S., Rice S.A.* // Ibid. 1975. V. 62. P. 157.
12. *Waity B.A., Miller W.H.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1988. V. 84. P. 1237.
13. *User T., Miller W.H.* // Phys. Rep. 1991. V. 199. P. 73.
14. *Carney G.D., Sprandel L.L., Kern C.W.* // Adv. Chem. Phys. 1978. V. 37. P. 305.
15. *Papoušek D., Aliev M.R.* Molecular Vibrational-Rotational Spectra. Amsterdam: Elsevier, 1982.

16. *Oddershede J., Paidarová I., Špirko V.* // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 152. P. 342.
17. *Longuer-Higgins H.C.* // Proc. Roy. Soc. (L.) Ser. A. 1975. V. 344. P. 147.
18. *Herzberg G., Longuet-Higgins H.C.* // Disc. Faraday Soc. 1963. V. 35. P. 77.
19. *Baer M.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 10662.
20. *Galloy C., Lorquet J.C.* // Ibid. 1977. V. 67. P. 4672.
21. *Hirsch G., Bruna P.J., Buenker R.J., Peyerimhoff S.D.* // Chem. Phys. 1980. V. 45. P. 337.
22. *Lengsfield B.H. III, Saxe P., Yarkony D.R.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 4577.
23. *Saxe P., Lengsfield B.H. III, Yarkony D.R.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 113. P. 159.
24. *Lengsfield B.H. III, Yarkony D.R.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 348.
25. *Saxe P., Yarkony D.R.* // Ibid. 1987. V. 86. P. 321.
26. *Jensen I.O., Yarkony D.R.* // Ibid. 1988. V. 89. P. 975.
27. *Lengsfield B.H. III, Saxe P.* // Adv. Chem. Phys. 1992. V. 7. P. 7.
28. *Lichten W.* // Phys. Rev. 1963. V. 131. P. 229.
29. *Smith F.T.* // Ibid. 1969. V. 179. P. 111.
30. *Mead C.A., Truhlar D.G.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 6090.
31. *Pacher T., Köppel H., Cederbaum L.S.* // Ibid. 1988. V. 89. P. 7367.
32. *Herzberg G., Teller E.* // Z. Phys. Chem. 1933. B. 21. S. 410.
33. *Atabek O., Hardisson A., Lefebvre R.* // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 20. P. 40.
34. *Sharf B., Silley R.* // Ibid. 1970. V. 4. P. 561.
35. *Nitzan A., Jortner J.* // Ibid. 1971. V. 11. P. 458.
36. *Özkan I., Goodman L.* // Chem. Rev. 1979. V. 79. P. 275.
37. *Gribov L.A., Maslov I.V.* // J. Mol. Struct. 2000. V. 521. P. 107.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 313–318

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193

СРАВНЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДОВ ИНФРАКРАСНОЙ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ И АНАЛИЗА КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ СПЕКТРОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПАРАМЕТРОВ ТОРСИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА

© 2002 г. Л. А. Королева, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев, Ю. А. Пентин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Поступила в редакцию 28.05.2001 г.

Проведено сравнение двух методов УФ- и ИК-фурье-спектроскопии, используемых для определения крутильной частоты, уровней крутильного колебания, коэффициента ангармоничности в основном электронном состоянии. Эти данные используются для построения потенциальной функции внутреннего вращения $V(\varphi) = \frac{1}{2}\sum_{n=1} V_n (1 - \cos n\varphi)$. Рассмотрены объективные трудности методов на примере молекул бензальдегида, бензоилфторида и бензоилхлорида. Показано, что возможность построения по данным УФ-спектров нескольких таблиц Деландра по крутильному колебанию и многократность повторения как самой крутильной частоты (ω_{tt}), так и ее обертонов до $v = 7$ в нескольких таблицах Деландра позволяют более надежно определить крутильную частоту и коэффициент ангармоничности (x_{tt}) по сравнению с фурье-спектроскопией. Таким образом, УФ-спектры дают более надежные параметры V_n потенциальной функции $V(\varphi)$ и величины барьеров внутреннего вращения. Это подтверждает и квантово-механический расчет, проведенный для указанных выше трех молекул другими авторами.

Анализ колебательной структуры УФ-спектров газовой фазы проводился в нашей лаборатории с начала 70-х годов для соединений акрилового ряда [1–4], а затем и бензойного ряда [5–7]. Истоки метода идут от работ Бранда, Кинга и др. [8–10], показавших возможность получения высших обертонов крутильного колебания. Выражение для волновых чисел всех возможных колебательных переходов данного электронного перехода (т.е. системы полос) имеет вид: [11]

$$\nu = \nu_e + G'(v_1', v_3', v_3', \ldots) - G''(v_1'', v_2'', v_3'', \ldots), \quad \text{где} \quad \nu_e = T_e' - T_e''.$$

Подставив выражения колебательных термов получим:

$$\nu = \nu_{e^+} + \sum_i \omega_i'(v_i' + 1/2) + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}'(v_i' + 1/2)(v_k' + 1/2) - \quad (1)$$

$$- \sum_i \omega_i''(v_i'' + 1/2) - \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}''(v_i'' + 1/2)(v_k'' + 1/2) \ldots .$$

На практике бывает удобнее пользоваться энергиями уровней по отношению к энергии самого низкого колебательного уровня в каждом состоянии:

$$\nu = \nu_{00^+} + \sum_i \omega_i^{0'} v_i' + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}^{0'} v_i' v_k' - \sum_i \omega_i^{0''} v_i'' - \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}^{0''} v_i'' v_k'' - \ldots,$$

где

$$\omega_i^0 = \omega_i + x_{ii} + (1/2)\sum_{i \neq k} x_{ik}, \quad (2)$$

$$\nu_{00} = (1/2)\nu_{e^+} \sum_i \omega_i' + (1/4)\sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}^{0'} - (1/2)\sum_i \omega_i'' - (1/4)\sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}''.$$

Здесь штрих соответствует возбужденному электронному состоянию, а два штриха – основному. Если крутильная частота ω_t намного мень-

Таблица 1. Уровни крутильных колебаний E_{0-v} бензальдегида (R=H), бензоилфторида (R=F), бензоилхлорида (R=Cl), полученные разными экспериментальными методами ($см^{-1}$)

Параметр	R = H			R = F			R = Cl	
	[12]	[5]	[15]	[13]	[6]	[15]	[14]	[7]
0–1	110.9 ± 0.1	110.7 ± 0.5	110.85	59.2 ± 0.1	59.6 ± 0.4	63.36	36.6 ± 0.2	36.4 ± 0.5
			111 [19]	59 ± 3 [17]	57 ± 2 [20]	60.03 [21]	36.5 [18]	44.6 [15]
0–2	220.6 ± 0.2	220.6 ± 1.0	220.36	118.1 ± 0.1	117.6 ± 1.0	125.27	72.8 ± 0.6	72.5 ± 0.6
						117 [22]		
0–3	329.2 ± 0.2	329.3 ± 1.5	326.88	176.8 ± 0.2	176.2 ± 1.2		109.8 ± 0.6	109.0 ± 2
0–4	436.5 ± 0.1	435.9 ± 2.0	431.05	235.2 ± 0.3	234.5 ± 0.4		145.3 ± 0.6	143.9 ± 0.9
0–5	542.7 ± 0.1			293.3 ± 0.4				
0–6	647.5 ± 0.3			351.2 ± 0.6				
0–7	751.1 ± 0.3			408.4 ± 0.5				
ω_e	111.7 ± 0.5	111.7 ± 1		59.5 ± 0.1	59.4 ± 0.7		36.8 ± 0.4	36.6 ± 0.4
x_{11}	−6 ± 0.05	−0.5 ± 0.1		−0.14 ± 0.02	−0.15 ± 0.1		0.1 ± 0.05	0.1

ше других частот и она легко отделяется от других частот, то ее можно рассматривать в приближении ангармонического осциллятора:

$$\omega_{tv} = v\omega_e + v(v+1)x_{tt} + v\delta = \\ = v\omega_{t0} + v(v+1)x_{tt}, \quad (3)$$

где $\delta = 1/2(x_{t1} + x_{t2} + \ldots)$; $\omega_e + \delta = \omega_{t0}$.

Полученные при расшифровке колебательной структуры УФ-спектров экспериментальные данные для нескольких переходов позволяют вычислить для крутильного колебания гармоническое значение ω_{t0} и коэффициент ангармоничности x_{tt}, которые затем используются для построения потенциальной функции внутреннего вращения (ПФВВ) в рамках полужесткой модели в виде:

$$V(\varphi) = (1/2)\sum_{n=1} V_n(1 - \cos n\varphi)\ldots . \quad (4)$$

Экспериментальные величины ω_e и x_{tt} связаны с параметрами V_n потенциальной функции $V(\varphi)$ следующими формулами:

$$A = (\omega_e)^2/F = \sum_n n^2 V_n,$$

$$AB = (\omega_e)^2/F(-8x_{11}/F) = \sum_n n^4 V_n, \ldots \quad (5)$$

$$F = h/8\pi^2 c I_{пр},$$

где F – вращательная постоянная, соответствующая приведенному моменту инерции $I_{пр}$. Этот метод построения ПФВВ назван "аналитическим" и использован в работах [1–7], как начальное приближение при описании потенциала (4). Большое количество полос с участием крутильного колебания в УФ-спектре поглощения и нередко полное отсутствие априорной информации о крутильных частотах и 0–0 переходе затрудняло процедуру отнесения полос наблюдаемого спектра. Экспериментально находимая из УФ-спектра 0–0-полоса должна быть надежно подтверждена, например, наличием в спектре нескольких фундаментальных частот, известных из КР- и ИК-спектров.

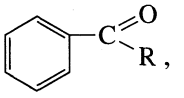
Ошибка в определении 0–0-полосы меняет отнесение всех переходов, а, следовательно, может привести к неправильному вычислению ω_e и x_{tt}. Надежным способом ее отнесения является построение большого числа таблиц Деландра по крутильным колебаниям с началами, соответствующими фундаментальным частотам в основном и возбужденном электронных состояниях. Если начала таблиц Деландра соответствуют фундаментальным частотам основного состояния, то в них совпадают значения столбцов (невозмущенных крутильных уровней возбужденного состояния). Уровни основного состояния в этих таблицах из-за перекрестной ангармоничности могут сильно отличаться. Во всех таблицах Деландра, где их начала соответствуют фундаментальным частотам возбужденного состояния будут совпадать значения строк (невозмущенных крутильных уровней основного состояния). В таблице Деландра с началом, соответствующим 0–0-переходу, не возмущены крутильные уровни ни основного, ни возбужденного состояния. Поэтому за 0–0-переход принимается полоса, которая является началом таблицы Деландра и в которой совпадают с другими таблицами как строки, так и столбцы.

Затруднение создает также сложный, вращательный контур отдельной колебательной полосы электронного перехода, соответствующий правилам отбора для молекул определенной симметрии. Однако, эта трудность преодолевается определе-

нием формы вращательного контура и измерением определенной полосы по конкретной особенности на ее контуре (максимум или провал). Точное начало полос в электронном спектре обычно неизвестно. Однако, определяя разность между частотами полос одного контура, измеренными идентично, получают правильные значения частот переходов. По этим значениям определяют гармоническую частоту и коэффициент ангармоничности. Незнание точного начала полосы при определении разностей полос разного типа приводит к ошибочному значению частоты перехода. Поэтому уровни разного типа восстанавливаются по расчетным значениям ω_e и x_{11} и сравниваются с экспериментальными значениями. Различия между восстановленными и эсперименталными значениями переходов приводят к определенным поправкам для полос разного контура. Эти поправки компенсируют ошибки в началах полос.

Реальная ошибка определения начала полосы зависит от особенностей вращательных контуров полос конкретной молекулы и не зависит от разрешающей способности прибора. В наших работах она обычно составляет 0.1–0.5 $см^{-1}$, что видно в табл. 1, из сравнения значений уровней, вычисленных по различным таблицам Деландра.

Нами создан комплекс программ [4, 12–14], который существенно облегчает процедуру расшифровки сложной электронно-колебательной структуры и делает ее более объективной. Этот комплекс программ теперь расширен и применен для повторного анализа полученных ранее УФ-спектров соединений бензойного ряда:



где R = H, F, Cl [12–14].

В 1985 г. для этих же соединений были опубликованы фурье-спектры, исследованные для построения ПФВВ, но результаты опубликованных нами более ранних работ [5, 6] в [15] авторами не обсуждались. Как оказалось, в работах [5–7] и [15] крутильные переходы 0–1 для молекулы бензальдегида совпадают, близки для бензоилфторида и существенно отличаются для хлористого бензоила. В связи с этим возникла задача выяснения причин указанных расхождений. Необходимо было сопоставить значения всех частот переходов, полученных этими двумя методами, экспериментальных уровней крутильного колебания, а также коэффициентов ангармоничности, параметров потенциальной функции $V(\varphi)$ и барьеров внутреннего вращения. Заметим, что здесь идет речь об основном электронном состоянии. Для всех трех указанных выше молекул из микроволновых спектров [16–18] в основном состоянии установлено их плоское строение, т.е. в силу симметрии: $V_1 \equiv V_3 \equiv V_5 \equiv 0$.

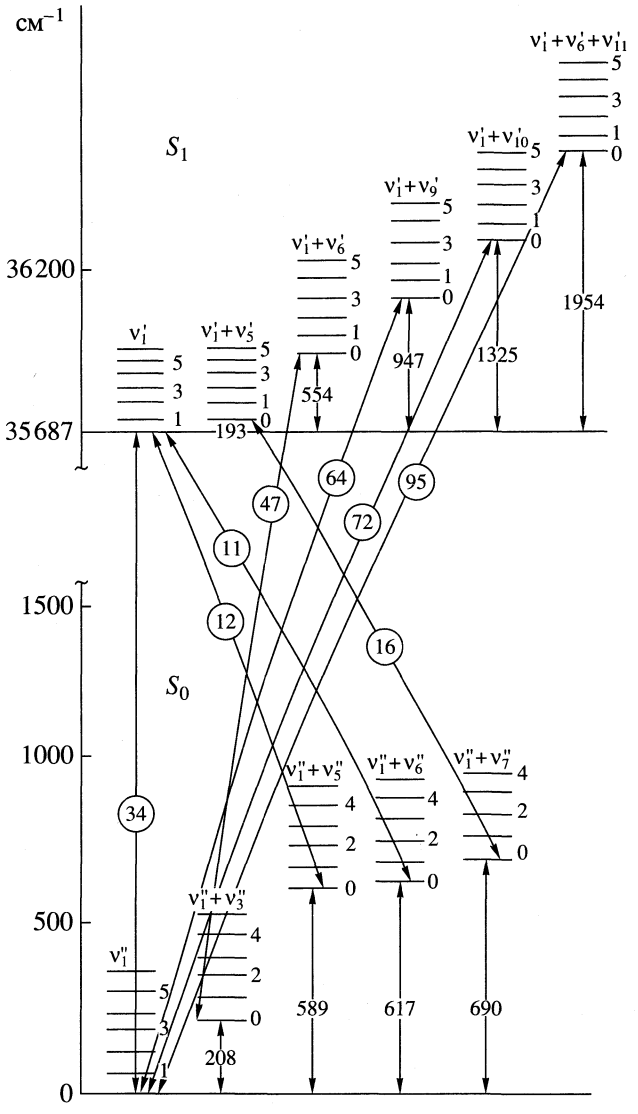


Схема крутильных уровней расшифрованных таблиц Деландра бензоилфторида в S_0 и S_1 электронных состояниях ($см^{-1}$). Цифры в кружке означают номера полос 0–0-переходов в соответствующих таблицах Деландра (табл. 3).

Как проведенная ранее [5–7], так и повторная полная расшифровка колебательной структуры УФ-спектров [12–14] показала, что УФ-спектр на 70–80% состоит из переходов, связанных с участием крутильных колебаний. Основным преимуществом УФ-спектра является то, что он богат информацией о высоких уровнях крутильных колебаний в S_0- и S_1-состояниях и позволяет строить для них множество таблиц Деландра, а, следовательно, многократно подтверждать значения крутильных уровней. Таблицы Деландра по крутильным колебаниям строились нами и ранее [1–7]. Однако, применение упомянутого комплекса программ поз-

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные значения параметров (4) молекул бензальдегида, бензоилфторида и бензоилхлорида (кДж/моль)

V_2	V_4	Метод	Ссылка
R = H			
20.5 ± 1.8	–	Эксперимент	[16]
22.7 ± 1.4	−0.8 ± 0.2	Эксперимент	[5]
24.2 ± 0.1	−1.0 ± 0.04	Эксперимент	[12]
19.5		Эксперимент	[19]
19.3 ± 0.2	0.3 ± 0.1	Эксперимент	[15]
10.3		KMP PCILO	[23]
16.9		KMP PCILO	[24]
24.28 ± 0.03	−0.3 ± 0.03	KMP STO–3G	[25]
45.97 ± 0.03	−1.32 ± 0.03	KMP 4–21 G	[25]
40.23 ± 0.02	−1.57 ± 0.02	KMP 4–31 G	[25]
39.72 ± 0.2	−1.66 ± 0.02	KMP 6–31 G	[25]
37.52	−0.70	KMP 6–31 G*	[25]
20.0		KMP	[26]
R = F			
21.5 ± 1.2	−0.7 ± 0.2	Эксперимент	[6]
22.0 ± 0.1	−1.0 ± 0.03	Эксперимент	[13]
20.8 ± 0.2	–	Эксперимент	[15]
18.6 ± 1.9	–	Эксперимент	[17]
17.3	–	Эксперимент	[20]
18.7 ± 0.3	–	Эксперимент	[21]
21.7		KMP STO–3G	[28]
R = Cl			
11.5 ± 0.7	−0.4 ± 0.1	Эксперимент	[7]
11.7 ± 0.4	−0.4 ± 0.08	Эксперимент	[14]
13.9 ± 0.5	–	Эксперимент	[15]
11.7		KMP STO–3G	[18]

волило значительно увеличить как их число, так и количество уровней в каждой таблице Деландра до высоких квантовых чисел v (5–7) [12–14]. Так для бензальдегида построены две таблицы Деландра до $v = 7$ [12], для бензоилфторида – четыре до $v = 7$ [13], для хлористого бензоила – две. Это естественно позволяет получить существенно более надежную информацию.

В отличие от предыдущих работ [5–7] были в конечном итоге выделены только уровни крутильного колебания, где отсутствует его взаимодействие с другими колебаниями. Кроме того, нам удалось в ряде случаев вычислить так называемые коэффициенты "перекрестных" ангармоничностей, то есть получить информацию о взаимодействии крутильного колебания с другими колебаниями [13]. На рисунке видно, что для молекулы бензоилфторида были построены четыре таблицы Деландра, подтверждающие уровни 0–v крутильного колебания в S_0-состоянии, от 0–0 перехода, $\nu' = 947$, $\nu' = 1325$, $\nu' = 1954$ см$^{-1}$ [13]. Средние значения крутильных переходов в S_0-состоянии для всех трех обсуждаемых молекул, приведены в табл. 1, из которой прежде всего видно, что значения крутильных частот для всех исследуемых молекул, полученные при повторном анализе [12–14], совпадают в пределах ошибок с полученными ранее [5–7]. Хорошее согласие частот при повторном анализе [12–14], вероятно, обусловлено тем, что ранее в [5–7] уровни, которые в силу взаимодействия численно значительно отличались от средних, чисто интуитивно отбрасывались. Теперь этому дано обоснование.

В табл. 2 для всех молекул приведены в сравнении результаты квантово-механических расчетов (KMP). Для молекулы бензальдегида видно (табл. 2), что в базисе STO–3G наблюдается наилучшее совпадение расчетной величины барьера внутреннего вращения с нашим экспериментом [5, 12]. Проведены расчеты и в более сложных базисах [25], но величины барьеров в них сильнее отличаются от эксперимента. Важным качественным выводом [25] является то, что какой бы не использовался базис, параметр V_4 в расчете всегда получается отрицательным, т.е. совпадает по знаку с V_4, полученным из нашего эксперимента. Величина V_4, полученная из данных метода фурье-спектроскопии, оказалась положительной [15] (табл. 2). Квантово-механический расчет довольно высокого уровня для молекулы бензальдегида был проведен и в [26], где величина барьера оказалась равной 20 кДж/моль, что довольно близко к расчетной величине 24.3 ± 0.3 кДж/моль [22] и к экспериментальной величине в [5, 12]. Тот факт, что результат расчета в более простом базисе оказался ближе к экспериментальной величине показывает возможность использования для данного класса соединений базиса STO–3G, удовлетворительно описывающего эксперимент, если не включать большого числа атомов галогенов.

Что касается молекулы бензоилфторида, то из табл. 1 видно, что в [6] и [13] наблюдается полное согласие в отнесении полученных уровней. Расшифровка колебательной структуры УФ-спектра бензоилфторида была независимо проведена также в [20]. Отметим почти полное совпадение полос наблюдаемых спектров крутильных частот в основном и возбужденном состояниях, а также значение 0–0-перехода. Небольшое отличие значений крутильных частот в [20], связано, вероятно, с меньшей разрешающей способностью прибора в этой работе. Для бензоилфторида в [6, 13] наблюдается хорошее согласие крутильных частот и с [21], в которой отмечается отличие полученной крутильной частоты 60.03 см$^{-1}$ [21] от работы [15]. Под сомнение можно поставить и значение 0–2-перехода,

Таблица 3. Экспериментальные значения частот крутильных переходов бензальдегида C_6H_5COH и их отнесение ($см^{-1}$)

Переход	Δν [12]	δ(Δν) [12]	Δν [15]	δ(Δν) [15]	Вероятное отнесение
0–1	110.9		110.85		
		1.2		1.3	
1–2	109.7				
		1.1	109.5		(109.7 + 108.6)/2 = 109.2
2–3	108.6				
		1.3		3.0	
3–4	107.3				
		1.1	106.5		(107.3 + 106.2)/2 = 106.7
4–5	106.2				
		1.4		2.3	
5–6	104.8				
		1.3	104.2		(104.8 + 103.5)/2 = 104.2
6–7	103.5				

полученного для этой молекулы из фурье-спектра, так как значение 125.27 $см^{-1}$ [15] не согласуется ни с данными [6, 13], ни с [22]. Для этой молекулы опубликованы также результаты квантово-механического расчета барьера внутреннего вращения [28], причем полученная величина ближе всего к экспериментальному значению, опубликованному нами [6, 13] (табл. 2).

Что касается молекулы бензоилхлорида, то проведенный нами повторный анализ УФ-спектра [14] полностью подтвердил прежнее отнесение [7]. Спектральный интервал 44.6 $см^{-1}$, который соответствует крутильной частоте в [15], в УФ-спектре не просматривается. В этом случае, возможно, следует говорить не столько об особенностях метода, сколько о специфике данного соединения, которое сильно гидролизуется. Нам удалось получить УФ-спектр хорошего качества после многих попыток только с хроматографически чистым соединением. Вероятно, особенности техники эксперимента в далекой ИК-области не позволяют добиться такого высокого вакуума, как удается в УФ-спектроскопии, а следы воды, которые всегда присутствуют в опубликованных ИК-спектрах, и, в частности, в [15], для бензоилхлорида приводят к гидролизу. Квантово-механический расчет барьера внутреннего вращения для молекулы бензоилхлорида, проведенный в [18] (табл. 2), так же как и для молекул бензальдегида и бензоилфторида, совпадает с полученным нами барьером [7, 14].

Таким образом можно сделать вывод, что фурье-спектры имеют свои особенности, которые необходимо учитывать при извлечении информации о переходах для крутильных колебаний. Недостатки метода фурье-спектров, приводящие к неточным значениям уровней крутильного колебания, по нашему мнению, связаны со следующими объективными трудностями: 1) полосы в дальней ИК-области имеют низкую интенсивность; 2) трудно полностью исключить мешающие полосы паров воды; 3) переходы между высокими квантовыми числами крутильного колебания вызывают затруднения в отнесении, особенно, если они смещены в результате ферми-резонанса с другими колебаниями той же симметрии; 4) дополнительной сложностью является переналожение близких крутильных частот разных поворотных изомеров [27], приходящихся на сравнительно узкий спектральный интервал. Примером может служить молекула акрилоилфторида, где частоты *транс-* и *цис-*изомеров почти совпадают [27]. В связи с этим при анализе полос фурье-спектра необходима особая осторожность, особенно при отнесении высоких переходов. От этого зависит правильное вычисление коэффициентов ангармоничности крутильных колебаний, а, следовательно, и сама форма ПФВВ.

В табл. 3 мы приводим возможное объяснение наблюдаемых уровней фурье-спектра для молекулы бензальдегида. Видно, что отнесение переходов с высокими v [15] – ошибочно. Поэтому, несмотря на совпадение перехода 0–1, для крутильной частоты в фурье-спектре, со спектром УФ-поглощения, как это наблюдается для бензальдегида, параметры ПФВВ в [12] и [15] различаются. Достоинством метода фурье-спектроскопии является то, что он дает сразу порядок крутильных частот молекулы. Однако точность значения крутильной частоты более высоких уровней и коэффициента ангармоничности, $V(\varphi)$ зависит от учета приведенных выше особенностей метода.

Между тем, УФ-спектры, по-видимому, дают более достоверную информацию. По данным УФ-спектров можно построить много таблиц Деландра, где значения переходов между уровнями крутиль-

ного колебания многократно повторяются, а поэтому их усредненные величины более достоверны. Это косвенно подтверждается результатами квантово-механических расчетов вида ПФВВ. Кроме того, в молекулах акрилового ряда 0–0-полосы *транс-* и *цис*-изомеров находятся далеко друг от друга. Поэтому крутильные частоты *транс-* и *цис*-изомеров в УФ-спектре лежат в разных областях, и даже если их значения близки, они измеряются надежно в отличие от фурье-спектров. Ферми-резонанс в УФ-спектрах обнаруживается легко, так как смещение какого-то уровня приводит к смещению целого столбца в таблице Деландра.

Возможно, что одной из этих причин можно объяснить нередко встречающиеся различия между экспериментальными результатами, полученными этими двумя методами. Например, для молекулы метакрилоилфторида, где измеренная нами крутильная частота *транс*-изомера 80.3 $см^{-1}$ [4] также отличается от величины 73.2 $см^{-1}$, полученной в ИК-спектре [29]. И для этой молекулы квантово-механический расчет [30] ближе к нашему эксперименту. Расчетная форма потенциальной кривой совпадает с $V(\varphi)$, построенной по нашим экспериментальным данным, особенно в ее нижней части. Таким образом, большая достоверность системы уровней крутильного колебания, полученных при расшифровке колебательной структуры УФ-спектров подтверждается и для другого класса соединений.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-15-97346 для "Ведущих научных школ").

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Глебова Л.А., Марголин Л.Н., Тюлин В.И.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1977. Т. 18. № 2. С. 170.
2. *Глебова Л.А., Марголин Л.Н., Пентин Ю.А., Тюлин В.И.* // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. С. 17.
3. *Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1979. Т. 20. № 1. С. 23.
4. *Глебова Л.А., Абраменков А.В., Марголин Л.Н. и др.* // Журн. структур. химии. 1979. Т. 20. С. 1030.
5. *Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И.* // Там же. 1980. Т. 21. № 1. С. 22.
6. *Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И.* // Там же. 1980. Т. 21. № 2. С. 125.
7. *Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И.* // Там же. 1983. Т. 24. № 3. С. 234.
8. *Brand J.C.D., Williamson D.G.* // Diss Faraday Soc. 1963. V. 35. P. 184.
9. *Hollas J.M.* // Spectr. Acta. 1963. V. 19. P. 1425.
10. *Kirg G.W., Balfour W.J.* // J. Mol. Spectr. 1968. V. 28. № 4. P. 497.
11. *Герцберг Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. С. 143.
12. *Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А.* // Вест. МГУ. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41. № 1. С. 16.
13. *Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А.* // Там же. 1999. Т. 40. № 1. С. 9.
14. *Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А.* // Там же. 1998. Т. 39. № 1. С. 20.
15. *Durig J.R., Bist H.D., Furic K. Qiu J.* // J. Mol. Struct. 1985. V. 129. P. 45.
16. *Kakar R.K., Riehart E.A., Quade C.R., Kojima T.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 3803.
17. *Kakar R.K.* // Ibid. 1972. V. 56. № 3. P. 1189.
18. *Onda M., Asai M. et al.* // J. Mol. Struct. 1987. V. 162. № 34. P. 183.
19. *Miller F.A., Fateley W.C., Witkowski F.A.* // Spectrochim. Acta. 1967. V. 23A. P. 891.
20. *Balfour W.* // J. Mol. Spectr. 1980. V. 84. P. 60.
21. *Larsen N.W., Pedersen T., Sorensen B.F.* // J. Mol. Spectr. 1988. V. 128. P. 370.
22. *Yadav R.A., Ram S., Shanker R., Singh J.S.* // Spectrochim Acta. 1987. V. 43. P. 901.
23. *Benassi R., Schenetti L., Taddei* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1979. V. 2. P. 545.
24. *Gerhards J., Ha T.K., Perlis X.* // Helv. Chim. Acta. 1982. V. 65. P. 105.
25. *Penner G.H., George P., Bock C.W.* // J. Mol. Struct. 1987. V. 152. P. 201.
26. *Borisenko K.B., Bock C.W., Hargittai J.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 18. P. 7426.
27. *Глебова Л.А.* Поворотная изомерия ненасыщенных карбонильных соединений: Дис. ... канд. хим. наук. М.; МГУ, 1981. 85 с.
28. *Schaefer T., Wildman T.A., Sebastian R.* // J. Mol. Struct. 1982. V. 89. P. 93.
29. *Durig J.R., Sullivan J.F.* // Ybid. 1982. V. 80. P. 447.
30. *Laskowski B.C., Jaffe R.L., Komornicki A.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 11. P. 5089.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 319–324

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБАТА В УЗКИХ ЩЕЛЕВИДНЫХ ПОРАХ

© 2002 г. Ю. К. Товбин, Н. Ф. Васюткин

Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Поступила в редакцию 27.12.2000 г.

Рассмотрены концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии и сдвиговой вязкости плотного адсорбата в узких щелевидных порах. Расчет коэффициентов проведен на основе простейшей молекулярной модели – модели решеточного газа, которая учитывает собственный объем молекул и их взаимодействия в квазихимическом приближении. Показано, что подвижность молекул сильно зависит от расстояния до стенки поры и от направления их движения. Обсуждаются роль потенциала молекула – стенка и эффект скольжения пленок адсорбата вдоль стенок поры.

Процессы транспорта молекул в пористых телах играют важную роль в реализации широкого круга каталитических и адсорбционных процессов [1–3]. В узких порах (такими считаются поры до 7–10 нм [4]) потенциал стенок влияет на агрегатное состояние флюида и, соответственно, на механизмы его транспорта. Адсорбат в узких порах меняет все свои транспортные характеристики по сравнению с их значениями в объемах паровой и жидкой фаз. Наиболее важными динамическими характеристиками являются коэффициент самодиффузии и коэффициент сдвиговой вязкости [5–7]. Теоретический расчет этих характеристик до настоящего времени не проводится из-за сложности построения теории, самосогласованно и с единых позиций обеспечивающей их описание в широком диапазоне заполнений (от газообразной фазы до жидкой) и температур. Хотя для разреженных газов относительно недавно достигнуты некоторые успехи [8, 9], в отличие от плотных газов и жидкостей.

Указанные зависимости сегодня исследуются преимущественно методом молекулярной динамики, для которых имеются немногочисленные результаты [9–11]. Имеющиеся экспериментальные методы измерений коэффициентов самодиффузии (ЯМР и меченые частицы) приводят к сильно отличающимся результатам от измерений потоковых характеристик [12, 13], а для сдвиговой вязкости они практически полностью отсутствуют и все оценки проводятся по измерениям выполненным в объемных фазах. Поэтому вопрос о концентрационных зависимостях этих коэффициентов для плотных газов и жидкостей в узких порах остается открытым.

В данной работе рассматриваются зависимости коэффициентов самодиффузии и сдвиговой вязкости в широкой области изменений заполнений пор от плотных газов до жидкостей для разных типов потенциалов адсорбент – адсорбат, а также обсуждаются вопросы о взаимосвязи атом-атомных потенциалов взаимодействия молекул с коэффициентами переноса и о роли эффекта скольжения плотных флюидов в узких порах.

Для решения указанной задачи используется модель решеточного газа [14], которая учитывает собственный объем атомов и взаимодействия между атомами в квазихимическом приближении. Модель обеспечивает самосогласованное описание равновесных характеристик паро-жидкостной системы и коэффициентов переноса молекул в объемной фазе при использовании единого набора энергетических параметров модели. Она применима в широких диапазонах изменений концентраций флюида и температур. Для узкопористых систем модель дает фазовые диаграммы хорошо согласующиеся с диаграммами, полученными с помощью методов Монте-Карло и молекулярной динамики [15, 16].

Модель. В модели решеточного газа объем щелевидной поры V_p разбивается на моноатомные слои шириною λ параллельно стенке поры (λ – линейный размер ячейки) и каждый слой делится на ячейки, размеры которых порядка объема частицы $v_0 = \lambda^3$, тогда $V_p = Nv_0$, где N – число ячеек системы. В каждой ячейке может находиться только одна частица: молекула A (если центр массы молекулы находится внутри ячейки) или вакансия v. Состояние занятости ячейки с номером f, $1 \le f \le N$, задается индексом i: молекула A (i = A) или вакансия (i = v). Число ближайших узлов решеточной структуры обозначим через z. Обычно концентрация молекул $c = N_m/V_p$ выражается в числах молекул N_m в единице объема. В модели решеточного газа концентрация флюида характеризуется величиной $\theta = N_m/N_{den}$, кото-

рая представляет собой долю частиц в некотором объеме по отношению к числу плотно упакованных частиц N_{den} в том же объеме, тогда $\theta = cv_0$. Локальную плотность частиц i в ячейке с номером f будем обозначать θ_f^i ($\theta_f^A + \theta_f^v = 1$, $\theta_f^A \equiv \theta_f$). Средняя плотность флюида θ определяется через локальные плотности как $\theta = \sum_{f=1}^{N} F_f \theta_f / N$, F_f – доля узлов типа f.

Каждый узел f в зависимости от энергии взаимодействия молекул со стенками характеризуется своими константами Генри и по этим свойствам все узлы решетки можно разбить на группы с одинаковыми свойствами (число таких групп узлов обозначим через t). В случае однородных стенок щелевидных пор все узлы в одном слое являются эквивалентными и $t = H/2$ (четное H) или $(H+1)/2$ (нечетное H), $a_f = \beta F/F_0 \exp(\beta Q_f)$ – локальная константа Генри, F и F_0 – статистические суммы частиц в решеточной системе и вне ее (в газовой фазе), Q_f – энергия связи молекулы в слое f со стенками поры; $Q_f = U(f) + U(H - f + 1)$, $1 \le f \le t$, $U(f)$ – потенциал взаимодействия молекулы со стенкой поры: $U(f) = \varepsilon_a / f^3$ – соответствует притягивающей ветви потенциала Ми (3–9).

Ограничимся взаимодействиями ближайших соседних молекул и обозначим через ε_{ij} энергетический параметр взаимодействия частиц i и j (j = A, v), здесь $\varepsilon_{AA} \equiv \varepsilon$, $\varepsilon_{iv} = 0$ – взаимодействия частицы i с вакансией равны нулю. Взаимные распределения молекул описываются парными функциями распределений θ_{fg}^{ij}, которые определяют вероятность нахождения пары частиц ij на соседних узлах f и g. Для них выполняются следующие нормировочные соотношения: $\theta_{fg}^{AA} + \theta_{fg}^{Av} = \theta_f$ и $\theta_{fg}^{vA} + \theta_{fg}^{vv} = \theta_f^v$.

Локальные изотермы, связывающие локальные заполнения узлов с внешним давлением p вне поры, описываются следующими уравнениями [14, 17]:

$$a_f p(1-\theta_f) = \theta_f \prod_{g \in z_f} (1 + x_{fg} t_{fg}),$$

$$x_{fg} = \exp(-\beta\varepsilon) - 1, \quad \beta = (kT)^{-1}, \qquad (1)$$

$$t_{fg} = 2\theta_g / [\delta_{fg} + b_{fg}], \quad \delta_{fg} = 1 + x_{fg}(1 - \theta_f - \theta_g),$$

$$b_{fg} = \{[\delta_{fg}]^2 + 4 x_{fg} \theta_f \theta_g\}^{1/2}.$$

Индекс g пробегает все соседние ячейки z_f вокруг центральной ячейки в слое f; $t_{fg}^{AA} \equiv t_{fg} = \theta_{fg}^{AA}/\theta_f$ – условная вероятность нахождения молекулы А в узле g рядом с "центральной" молекулой А в узле f. Равновесное распределение частиц по узлам разного типа находится из решения системы (1) итерационным способом.

Скорость миграции молекул. Необходимость одновременного описания транспорта в адсорбентах разреженной газовой и плотной жидкой фаз делает неудобным использование концепции длины свободного пробега молекул, меняющейся от $10^4\lambda$ до λ соответственно. В решеточной модели, как и в кинетической теории жидкостей [18, 19], основным является понятие о вероятности перескока (или смещения) молекулы $W(\rho)$ на рассматриваемое расстояние ρ, а не длина свободного пробега: $W(\rho) = U_{fg}(\rho)/\theta_f$, где $U_{fg}(\rho)$ – скорость перескока молекул из ячейки f в свободную ячейку g на расстояние ρ. Как следует из соотношения размерностей, средняя тепловая скорость движения молекул выражается в виде $w_{fg} = \rho U_{fg}(\rho)/\theta_f$.

Для расчета скорости перескока частицы используется модель переходного состояния Эйринга [20], которая трактует смещения молекул как активационный процесс преодоления барьера. Формулировка этой модели для неидеальных реакционных систем, когда преодолеваемый барьер создается потенциалами соседних частиц и поверхностью твердого тела, дана в [21–23]. В неоднородной решеточной системе в состоянии равновесия величина $U_{fg}(\rho)$ дается следующей формулой

$$U_{fg}(\rho) = K_{fg}(\rho) V_{fg}(\rho),$$

$$K_{fg}(\rho) = F_\rho^* \exp(-\beta E_{fg}(\rho))/(\beta h F),$$

$$V_{fg}(\rho) = \theta_{fg}^{Av}(\rho) T_{fg}(\rho), \qquad (2)$$

$$\theta_{fg}^{Av}(\rho) = \theta_{fg(1)}^{Av}(1)[t_{g(1)g(\rho)}^{vv}(1)]^{\rho-1},$$

$$T_{fg}(\rho) = \prod_{h \in z_f - 1} S_{fh}^A \prod_{k=1}^{\rho-1} \prod_{h \in z_{g(k)} - u(k)} S_{g(k)h}^v,$$

где $K_{fg}(\rho)$ – константа скорости перескока частицы из ячейки f в свободную ячейку g на расстоянии ρ на незаполненной решетке, F^* и F – статистические суммы частиц в переходном и основном состояниях, $E_{fg}(\rho)$ – энергия активации перескока на расстояние ρ (для ячеек вдали от стенки поры $E_{fg}(\rho) = 0$), вблизи стенок, где проявляется их адсорбционный потенциал, величина $E_{fg}(\rho)$ отлична от нуля; h – постоянная Планка. Концентрационная зависимость скорости миграции молекулы выражается сомножителем $V_{fg}(\rho)$. В нем учитываются два фактора: 1) вероятность реализации рассматриваемой свободной траектории от ячейки f длиной ρ через последовательность ячеек $g(1)$, $g(2)$ и так далее до ячейки $g \equiv g(\rho)$; функция $\theta_{fg}^{Av}(\rho)$ описывает эту вероятность (для $\rho = 1$ ячейка $g(1)$ является конечной), и 2) влияние взаимодействий молекул, находящихся вокруг данной траектории, на вероятность перескока по ней, описываемых функцией $T_{fg}(\rho)$. В ней сомножи-

тель $S^{A}_{fh} = 1 + t_{fh}x^*$ относится к $(z-1)$ ближайшим соседям h молекулы в исходном состоянии в ячейке f (исключается ячейка $g(1)$); сомножитель $S^{v}_{gh} = 1 + t^{vA}_{gh}y^*$ относится к соседям свободных ячеек траектории, включая конечную свободную ячейку $g(\rho)$ (для нее исключается входная ячейка $g(\rho-1)$). Величина $u(k)$ описывает число сомножителей S^{v}_{gh}, исключаемых из числа соседей данной ячейки $g(k)$: $u(k) = 1$ для конечной ячейки $g(\rho)$, и $u(k) = 2$ для промежуточных свободных ячеек $g(1) \ldots g(\rho-1)$, так как исключаются ячейки вдоль траектории со стороны входа и выхода молекулы для данной ячейки $g(k)$, в которых не могут быть другие молекулы. В (2) введены обозначения $x^* = \exp[\beta(\varepsilon^* - \varepsilon)] - 1$, $y^* = \exp(\beta\varepsilon^*) - 1$, где энергетический параметр ε^* описывает взаимодействие частицы в переходном состоянии с соседней частицей в основном состоянии. В отсутствие латеральных взаимодействий (2) запишется в виде $U_{fg}(\rho) = K_{fg}\theta_f(1-\theta_g)^{\rho}$. Вдали от стенок пор отношение F/F^* представляет собой поступательную степень свободы в направлении движения частицы и равно $(2\pi m\beta^{-1})^{1/2}\rho/h$, тогда $K_\rho = (2\pi m\beta\rho)^{-1}$ или $K_\rho = w/4\rho$, где $w = (8/\pi m\beta)^{1/2}$ [24].

Зная скорости перескоков $U_{fg}(\rho)$, можно рассчитать коэффициенты самодиффузии и сдвиговой вязкости.

Коэффициент самодиффузии. Уравнения для коэффициента самодиффузии в неоднородных средах были получены в [21, 22]. Они показали, что коэффициент самодиффузии существенным образом зависит от направления рассматриваемого движения. Согласно этим результатам имеем следующее выражение для локального коэффициента самодиффузии, характеризующего процесс перераспределения молекул между соседними ячейками

$$D^*_{fg}(\rho) = \rho^2 z^*_{fg} U_{fg}(\rho)/\theta_f, \qquad (3)$$

где z^*_{fg} – число возможных перескоков между соседними ячейками на расстоянии ρ для каждой ячейки f. Помимо (3), в качестве средней характеристики движения меток вдоль оси поры имеет место следующее выражение коэффициента самодиффузии

$$D^* = \lambda^2 \sum_{q=1}^{t} F_q \sum_{p=1}^{t} z_{qp} U_{qp}/\theta_q \frac{d\theta^*_q}{d\theta^*}, \qquad (4)$$

где z_{qp} – число связей узла в слое q с соседними узлами в слое p, $d\theta^*_q/d\theta^* = d\theta_q/d\theta$. В данном выражении учитывались все перескоки мигрирующей молекулы в разные типы соседних узлов и по вкладам в общий поток молекул от узлов, в которые переходит мигрирующая молекула (узел типа p), так и по вкладам от узлов, из которых она мигрирует (узел типа q), проведено усреднение. Константы скорости перескоков для разных узлов отвечают условию, что с увеличением глубины ямы, уменьшается вероятность выхода из нее частицы. Связь между константами перескоков и локальными константами Генри имеет следующий вид: $a^i_q K^{iv}_{qp} = a^i_p K^{iv}_{pq}$, где учтено, что $a^i_q = a^{0i}_q \exp(\beta Q^i_q)$.

Коэффициент сдвиговой вязкости. Расчет сдвиговой вязкости проведен в модифицированной модели, обобщающей модель Эйринга [20] на весь интервал плотностей флюида. Известно, что исходная модель Эйринга, предложенная для ячеечной модели жидкой фазы (без присутствия вакансий), правильно описывает температурное поведение сдвиговой вязкости жидкости, но не обеспечивает переход к разреженным флюидам. Обобщение состоит в том, что модель [20] переформулируется на модель решеточного газа по аналогии с [25]. Опуская промежуточные стадии вывода, приведем выражение для коэффициента вязкости η_{fg} при сдвиге флюида в ячейке g относительно ячейки f, которого достаточно для анализа концентрационных закономерностей:

$$\eta_{fg} = \eta_0\theta_f \exp(\beta E_{fg}(\rho))/V_{fg}, \qquad (5)$$

где $\eta_0 = (mkT/\pi)^{1/2}/(\pi\sigma^2)$ – вязкость идеального разреженного газа, m – масса атома, σ – диаметр молекулы. При малых плотностях вязкость меняется линейно с изменением θ как для идеального газа, с увеличением θ ход $\eta(\theta)$ зависит от соотношения параметров ε и ε^*. При малых плотностях η зависит как $T^{1/2}$, а при больших плотностях имеем экспоненциальную зависимость от температуры, как и в традиционной модели Эйринга [20]. Формула (5) является упрощенным вариантом (2) для $\rho = 1$. Данная формула (при $E_{fg}(\rho) = 0$) была тестирована по расчету объемных вязкостей газов Ar, He, H_2, N_2, NH_3, CO_2 и показала хорошее согласие с экспериментом [26, 27].

Результаты расчета. Энергетическими характеристиками являются Q_1 ($Q_2 = Q_1/8$ согласно потенциалу Леннард-Джонса, остальные $Q_f = 0$), $E_{11} = \alpha_{11}Q_1$ ($E_{12} = Q_1$, остальные $E_{qp} = 0$) и отношение $\alpha = \varepsilon^*/\varepsilon$. В расчетах принято $z = 6$, они проведены при $T = 200$ K, что отвечает величине $\beta\varepsilon = 0.595$ для атомов аргона. Все концентрационные кривые построены в нормированном виде – нормировка проводилась на соответствующие значения коэффициентов самодиффузии и вязкости при $\theta = 0$ и $Q_1 = 0$.

На рис. 1 показаны концентрационные зависимости локальных и среднего по сечению коэффициентов самодиффузии в поре шириною 10 монослоев. Все локальные коэффициенты уменьшаются с увеличением степени заполнения поры, так как уменьшается свободный объем поры. На-

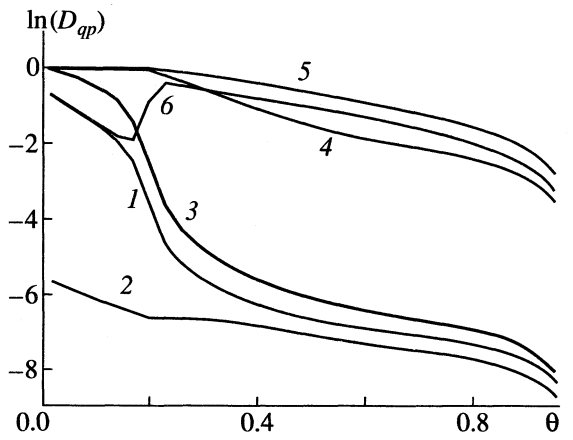


Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии при $\alpha = 0.5$, $\alpha_{11} = 0.1$, $Q_1 = 9.24\ \varepsilon$. Кривые отвечают следующим парам соседних ячеек в слоях qp = 11 (*1*), 12 (*2*), 21 (*3*), 22 (*4*), 55 (*5*); *6* – среднее значение D^*.

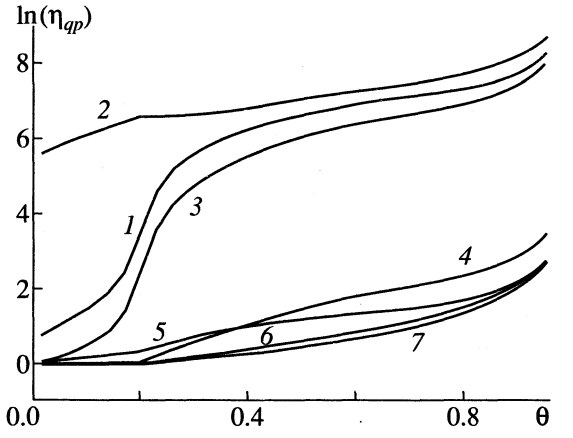


Рис. 2. Концентрационные зависимости локальных коэффициентов сдвиговой вязкости при $\alpha = 0.5$, $\alpha_{11} = 0.1$, $Q_1 = 9.24\ \varepsilon$. Кривые отвечают следующим парам соседних ячеек в слоях qp = 11 (*1*), 12 (*2*), 21 (*3*), 22 (*4*), 23 (*5*), 33 (*6*), 55 (*7*).

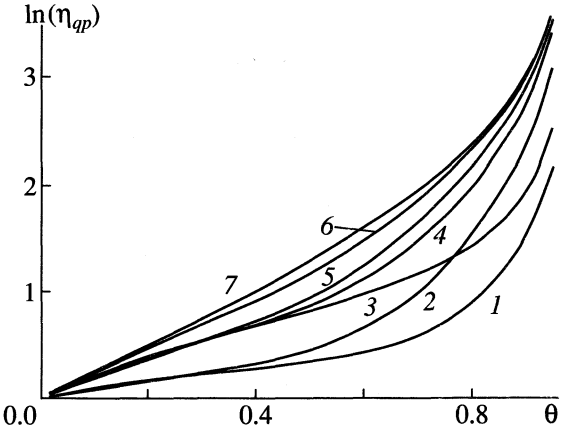


Рис. 3. Концентрационные зависимости локальных коэффициентов сдвиговой вязкости при $\alpha = 0.5$, $\alpha_{11} = 0.1$, $Q_1 = -1.3\ \varepsilon$. Кривые отвечают парам соседних ячеек в слоях qp как на рис. 2.

иболее резко меняется движение молекул в первом (поверхностном) слое (кривая *1*). По мере его заполнения происходит наиболее резкое уменьшение при $\theta < 0.2$, при котором образуется монослойная пленка. Дальнейшее уменьшение D^*_{11} связано с ее уплотнением. Для перехода из первого слоя во второй молекуле необходимо преодолеть энергию связи равную Q_1, поэтому кривая *2* для D^*_{12} расположена ниже всех других кривых. Обратному переходу молекул из второго слоя в первый отвечает коэффициент D^*_{21} – кривая *3* для него "повторяет" ход кривой *1* – ее уменьшение связано с заполнением первого слоя. Движение молекул во втором слое (кривая *4*) при малых заполнениях происходит также как и в центре поры (кривая *5*). Уменьшение D^*_{22} начинается при $\theta > 0.2$ после заполнения поверхностного монослоя. Средний коэффициент диффузии имеет немонотонную зависимость от θ. Он отражает вклады заполнений отдельных слоев, поэтому сначала он близок к D^*_{11}, а при больших заполнениях близок к D^*_{55}. Соотношение величин $D^*(\theta = 0)$ и D^* в точке максимума зависит от энергии активации поверхностной миграции E_{11}: чем меньше E_{11}, тем больше $D^*(\theta = 0)$.

Концентрационные зависимости локальных коэффициентов вязкости показаны на рис. 2 для $H = 10$. Они характеризуют торможение потока (диссипацию импульса) при его движении через пору. Их величины сильно зависят от направления локального потока и от расстояния до стенки поры. Данный набор параметров отвечает системе аргон–графит с сильным притяжением стенок. Положение и ход кривых *1–3* в пристеночной области определяется величинами Q_1 и E_{11}. В центральной части поры (кривые *4–7*) вязкость увеличивается по мере заполнения поры. Она меняется от величин, соответствующих газовой фазе, до величин, отвечающих жидким фазам [24]. На рис. 3 показаны аналогичные кривые для пор, стенки которых "отталкивают" молекулы адсорбата. В этом случае наименьшее значение вязкости реализуется около стенок и поверхностные слои оказывают наименьшее сопротивление потоку.

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости локальных вязкостей в случае слабо протягивающих стенок в щелевидной поре. Все кривые расположены относительно близко друг к другу, так как потенциалы взаимодействий стенки и молекул равны между собой. На вставке показаны профили концентраций и вязкости при $\theta = 0.74$, которые меняются подобным образом. Такое же поведение свойств флюида было получено при указанных условиях методом молекулярной динамики [11], что свидетельствует об адекватности обоих методов.

В качестве меры вкладов "поверхностного" и "объемного" потоков в общий поток молекул вдоль оси поры (в отсутствие гидродинамического потока) можно рассмотреть следующую величину $U = 2U_{11}/\sum_{q=2}^{H-1} U_{qq}$. Такие зависимости для разных стенок показаны на рис. 5. Они наглядно показывают важность роли поверхностного потока. В случае сильного притяжения стенок поверхностный поток преобладает при малых плотностях и остается соизмеримым почти до полного заполнения монослоя. При отталкивающих стенках его роль увеличивается с увеличением степени заполнения поры. При этом принципиальную роль играет величина активации поверхностной миграции молекул. Чем меньше E_{11}, тем больше вклад поверхностного потока.

Обсуждение результатов. Согласно (2)–(5), коэффициенты переноса зависят от решеточных параметров, которые непосредственно связаны с атом-атомными потенциалами между молекулами и между молекулами и стенкой. Латеральные взаимодействия ε определяются с помощью потенциала Леннард-Джонса: $U_{LJ} = 4\varepsilon_{AA}[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$, при $r/\sigma = 1.12$, отвечающему минимуму этого потенциала. Энергии активации смещений молекул E_{fg} зависят от энергетических состояний молекул в разных ячейках, которые выражаются через потенциал взаимодействия частицы со стенками поры $U_{A-C}(r)$ как $Q_f = -\beta^{-1}\ln\left\{\frac{1}{V_f}\int\limits_{r\in V_f}\exp(-\beta U_{A-C}(r))dr\right\}$.

Интегрирование выполняется по объему ячейки $V_q = \lambda^3$ с номером q; $\lambda = 1.12\sigma_{Ar-Ar}$. Данное определение параметра Q_f обеспечивает согласие результата решеточной модели с точным результатом в области Генри.

В используемом подходе для расчета концентрационных характеристик переноса плотных адсорбатов в узких порах используется представление о локальном равновесии по скоростям молекул. Такое приближение ограничено достаточно высокими плотностями: оно оправдано для жидкоподобных систем [18, 19] и может применяться для $0.01–0.03 < \theta < 1.0$. При $\theta < 10^{-2}$ требуется уточнение данной модели. Однако важность роли ограниченности объема пор легко понять из следующей оценки. Согласно элементарной кинетической теории газов [24] следует, что для пор шириною до 7.0 нм частота столкновения атомов Ar со стенками примерно на два порядка превосходит частоту их столкновения между собой в газовой фазе (T = 300 K, давление – одна атмосфера). Это означает, что в узких порах разреженная система эффективно имеет плотность на два порядка выше (и быстрее устанавливается равновесие за счет различных столкновений). Поэтому данная модель дает разумные характеристики, хотя в

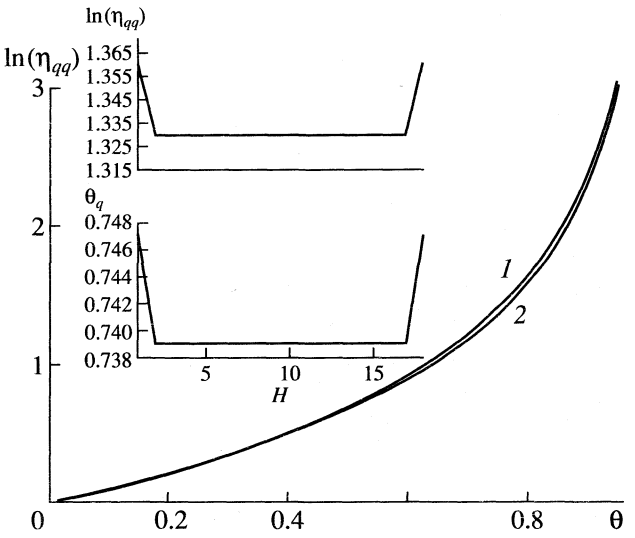


Рис. 4. Концентрационные зависимости коэффициента вязкости для поры шириною 18 монослоев в случае невзаимодействующих молекул со стенкой поры βε = = –0.024, α = 0.5 (*1*), α_{11} = 0 (*2*). На вставке даны профили концентраций и сдвиговой вязкости при степени заполнения θ = 0.74.

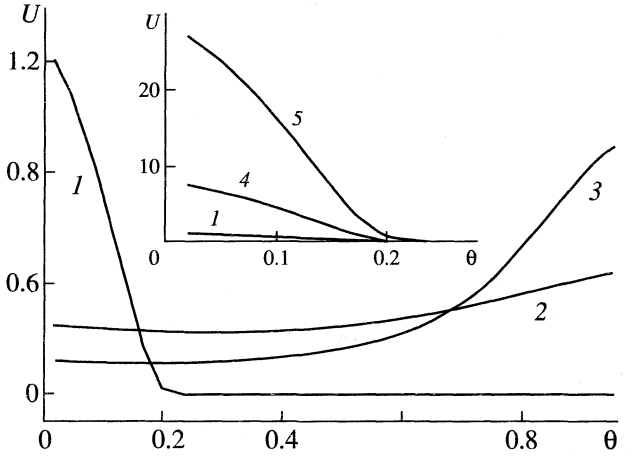


Рис. 5. Концентрационные зависимости соотношений "поверхностных" и "объемных" потоков молекул в поре шириною 10 монослоев при α = 0.5 для Q_1 = = 9.24 ε (*1*, *4*, *5*), 0 (*2*) и –1.26 ε (*3*); α_{11} = 0 (*3*), 0.1 (*2*, *5*), 0.33 (*4*), 0.67 (*1*).

ней исключаются эффекты, связанные с дисперсией скоростей молекул.

Вместе с тем из результатов данной работы следует, что для плотных газов важную роль играют эффекты скольжения плотного флюида. Эти эффекты рассматривались ранее только для разреженных газов. В плотных адсорбатах эффект скольжения обусловлен поверхностной подвижностью молекул (в отличие от определяющей роли зеркального отражения молекул от стенки для разреженных газов). Напомним, что в газо- и гидродинамических задачах при постанов-

ке граничных условий на стенках поры приравнивают нулю значения продольной и вертикальной компонент скорости флюида для границы, исходя из предположения, что частицы вещества так сильно притягиваются стенками, что они неподвижны [28], но такое условие не согласуется с понятиями поверхностной подвижности и поверхностным потоком молекул [1, 3]. Таким образом, эффекты скольжения плотных флюидов необходимо учитывать в гидродинамических расчетах потоков молекул в узких порах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32153).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
2. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
3. *Саттерфильд Ч.Н.* Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976. 240 с.
4. *Tovbin Yu.K., Votyakov E.V.* // Langmuir. 1993. V. 9. C. 2652.
5. *Ruthven D.M.* Priniciples of Adsorption and Adsorption Processes. N.Y.: J. Willey & Sons, 1984.
6. *Рачинский В.В.* Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 134 с.
7. *Борман В.Д., Крылов С.Ю., Просянов А.В.* // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. С. 1795.
8. *Борисов С.Ф., Балахонов Н.Ф., Губанов В.А.* Взаимодействия газов с поверхностью твердого тела. М.: Наука, 1988. 200 с.
9. *Todd B.D., Evans D.J.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 9804.
10. *MacElroy J.M.D.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 5274.
11. *Akhmatskaya E., Todd B.D., Davis P.J., et al.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 4684.
12. Адсорбция в микропорах / Под ред. М.М. Дубинина, В.В. Серпинского. М.: Наука, 1983. С. 114.
13. *Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М., Кергер Й.* // Матер. VIII Междунар. конф. "Теория и практика адсорбционных процессов", М.: ИФХ РАН, 1997. С. 63.
14. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
15. *Votyakov E.V., Tovbin Yu.K., MacElroy J.M.D., Roche A.* // Langmuir. 1999 V. 15. № 18. P. 5713.
16. *Вишняков А., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 221.
17. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1990. Т. 64. С. 1395.
18. *Айзеншиц Р.* Статистическая теория необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 128 с.
19. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. 400 с.
20. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
21. *Товбин Ю.К.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. С. 917.
22. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1990. Т. 312. С. 1423.
23. *Tovbin Yu.K.* // Progress in Surface Science. 1990. V. 34. P. 1.
24. *Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит. 1961. 929 с.
25. *Товбин Ю.К., Федянин В.К.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 53. С. 3020.
26. *Егоров Б.В., Комаров В.Н., Маркачев Ю.Е., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 882.
27. *Товбин Ю.К., Комаров В.Н.* // Там же. 2001. Т. 75. С. 579.
28. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Теоретическая физика. VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 733 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 325–330

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

МОДИФИКАЦИЯ ИЗОТЕРМЫ АРАНОВИЧА

© 2002 г. В. П. Шкилев

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

Поступила в редакцию 17.01.2000 г.

Предложено уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции, имеющее тот же порядок расходимости при стремлении относительного давления к единице, что и уравнение Арановича, но в отличие от оригинального уравнения Арановича, учитывающее влияние высших адсорбционных слоев на монослой. Уравнение предназначено для использования в качестве ядра интегрального уравнения при решении обратной задачи теории адсорбции. Получен способ преобразования монослойных изотерм адсорбции в изотермы полимолекулярной адсорбции с тем же порядком расходимости, что и у уравнения Арановича. Даны соответствующие модифицированному уравнению выражения для дифференциальной и интегральной теплот адсорбции, учитывающие наличие латеральных взаимодействий в монослое и неоднородность поверхности адсорбента.

Для описания изотерм полимолекулярной адсорбции как правило используется уравнение БЭТ. Ранее оно использовалось главным образом при определении удельной поверхности адсорбентов, но в последнее время его стали применять также в качестве уравнения локальной изотермы адсорбции при определении функции распределения адсорбционных центров неоднородной поверхности (ФРЦ) по энергиям адсорбции [1, 2]. Однако использование уравнения БЭТ в таком качестве ограничивается его основным недостатком – неудовлетворительным описанием экспериментальных изотерм адсорбции при $x > 0.35$ ($x = p/p_0$ – относительное давление, p – давление паров адсорбата, p_0 – давление насыщенных паров адсорбата).

В тех случаях, когда на поверхности адсорбента имеются центры адсорбции как с большими энергиями адсорбции, так и с малыми, ФРЦ невозможно определить по участку изотермы адсорбции, соответствующему диапазону относительных давлений от 0 до 0.35, так как некоторые центры с малыми энергиями адсорбции могут давать заметный вклад в суммарную изотерму адсорбции только при $x > 0.35$. В таких случаях в качестве локальной изотермы адсорбции необходимо использовать уравнения, способные описывать экспериментальные изотермы адсорбции в более широком диапазоне относительных давлений, чем уравнение БЭТ. Одним из таких уравнений является уравнение Арановича [3, 4]. Но оно также не может использоваться для описания адсорбции на центрах с малыми энергиями адсорбции, так как при его выводе использовалось предположение о том, что энергия взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента намного превышает энергию их взаимодействия друг с другом.

В данной работе уравнение Арановича модифицируется таким образом, чтобы его можно было использовать и в тех случаях, когда энергии взаимодействий адсорбат–адсорбент и адсорбат–адсорбат сравнимы по величине.

СПОСОБ МОДИФИЦИРОВАНИЯ

Оригинальное уравнение Арановича представляет собой произведение монослойной изотермы Ленгмюра на множитель $(1 - x)^{-0.5}$, учитывающий адсорбцию в высших слоях:

$$\theta = \frac{Cx}{1 + Cx}(1 - x)^{-0.5}. \qquad (1)$$

Здесь θ – степень заполнения поверхности, C – параметр зависящий от температуры. Модифицирование этого уравнения будет заключаться в изменении вида входящей в его состав изотермы монослойной адсорбции.

Определение вида монослойной изотермы адсорбции является заключительным этапом вывода оригинального уравнения Арановича в работе [3]. На предыдущих этапах в [3] была получена формула (18), которую с учетом принятых далее в [3] упрощающих предположений можно записать в виде

$$\theta = h(1 - x)^{-0.5}, \qquad (2)$$

где h – монослойная изотерма, подлежащая определению. Для того, чтобы определить эту изотерму, Аранович предположил, что высшие адсорбционные слои не влияют на монослой, т.е., что взаимодействием молекул, находящихся в первом адсорбционном слое, с молекулами, находящимися в высших адсорбционных слоях, можно пренебречь по сравнению с их взаимодействием с поверхностью адсорбента. Затем с учетом этого предположения из формулы (6) он получил урав-

нение для h, отличающееся от уравнения Ленгмюра только видом константы C.

В работах [5, 6] справедливо отмечается, что, если высшие адсорбционные слои не влияют на первый адсорбционный слой, то в качестве монослойных изотерм адсорбции в формуле (2) можно брать любые известные изотермы монослойной адсорбции, в том числе и такие, которые учитывают неоднородность поверхности адсорбента, латеральные взаимодействия между молекулами, находящимися в первом адсорбционном слое, а также подвижность первого адсорбционного слоя. Для модифицирования получающихся таким образом уравнений полимолекулярной адсорбции, заменим предположением о том, что высшие адсорбционные слои не оказывают влияния на монослой, сделанное Арановичем, предположением о том, что теплота, выделяющаяся при адсорбции в высших адсорбционных слоях, равна теплоте конденсации паров адсорбата. Такое предположение с хорошей точностью выполняется для многих адсорбционных систем, в которых происходит физическая адсорбция [7].

Сделанное предположение позволяет записать общую интегральную теплоту адсорбции в следующем виде:

$$Q = (\theta - h)E_l + h\left(E + R\frac{\partial\varepsilon}{\partial(1/T)}\right) + \omega\frac{h^2}{2}. \qquad (3)$$

Первый член в правой части характеризует теплоту адсорбции, выделяющуюся в высших адсорбционных слоях, а второй и третий – теплоту адсорбции, выделяющуюся в первом адсорбционном слое. Член с параметром ω учитывает в приближении молекулярного поля вклад в теплоту адсорбции латеральных взаимодействий в монослое, а член $R\frac{\partial\varepsilon}{\partial(1/T)}$ – вклад работы изменения объема, вклад изменения энергии, соответствующей внутренним степеням свободы и вклад изменения кинетической энергии молекул в результате их перехода из газовой фазы в адсорбированное состояние; E – энергия взаимодействия молекулы, находящейся в первом адсорбционном слое, с поверхностью адсорбента; E_l – теплота конденсации, R – универсальная газовая постоянная, $\varepsilon(T)$ – функция температуры.

Термодинамика дает следующую связь между интегральной теплотой адсорбции и изотермой адсорбции [8]:

$$Q = \theta E_l + \int_C^x \frac{R}{x}\frac{\partial\theta}{\partial(1/T)}dx. \qquad (4)$$

Приравнивая выражения (3) и (4) и дифференцируя получающееся соотношение по x, получаем следующее дифференциальное уравнение в частных производных, которому должна удовлетворять изотерма адсорбции:

$$\frac{R}{x}\frac{\partial h}{\partial(1/T)} = \\ = (1-x)^{0.5}\left(E - E_l + \omega h + R\frac{\partial\varepsilon}{\partial(1/T)}\right)\frac{\partial h}{\partial x}. \qquad (5)$$

Уравнения характеристик этого уравнения имеют следующий вид:

$$\frac{dx}{d(1/T)} = -\frac{x}{R}(1-x)^{0.5}\left[E - E_l + \omega h + R\frac{\partial\varepsilon}{\partial(1/T)}\right], \qquad (6)$$

$$\frac{dh}{d(1/T)} = 0. \qquad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что функция h вдоль характеристики не изменяется:

$$h = f. \qquad (8)$$

Учитывая это обстоятельство, можем проинтегрировать уравнение (6). В результате получим уравнение, связывающее x и $1/T$ вдоль характеристики:

$$\ln(g(x)) = C - \frac{E + \omega h}{RT} - \varepsilon - \ln p_0, \qquad (9)$$

где $g(x) = 4(1-u)/(1+u)$, $u = (1-x)^{0.5}$. В формуле (9) учтено, что $E_l = -R\partial(\ln p_0)/\partial(1/T)$.

Функция h не изменяется вдоль каждой характеристики, но на разных характеристиках может принимать разные значения. Разным характеристикам соответствуют разные значения константы C, следовательно, h можно рассматривать как функцию C. Выражая константу C из (9) и подставляя полученное выражение в качестве аргумента функции f в (8), находим, что изотерма адсорбции должна иметь следующий вид:

$$h = f\left(\ln(p_0 g(x)) + \frac{E + \omega h}{RT} + \ln\varepsilon\right). \qquad (10)$$

Функция f – неопределенная функция одной переменной, конкретный вид которой должен определяться выбором модели адсорбции.

Если, исходя из выражения (3), проделать те же выкладки для случая чисто монослойной адсорбции, т.е. для $h = \theta$, то получим, что изотерма адсорбции должна иметь следующий вид:

$$h = f\left(\ln p + \frac{E + \omega h}{RT} + \ln\varepsilon\right). \qquad (11)$$

Если изотерму вида (11) использовать в качестве монослойной изотермы адсорбции в уравнении (2), то, как следует из изложенного выше, в модифицированном уравнении в качестве монослойной изотермы адсорбции следует брать изо-

терму вида (10) с той же самой функцией f. Таким образом, полученный способ модифицирования заключается в замене в уравнении монослойной изотермы давления p на произведение $p_0 g(x)$, или, что то же, замене x на $g(x)$.

МОДИФИЦИРОВАННАЯ ИЗОТЕРМА

Если в качестве функции f в уравнении (11) взять функцию, соответствующую уравнению Ленгмюра, которая имеет вид $f = \exp y/[1 + \exp y]$, (через y здесь обозначен аргумент функции f в формуле (11), при этом предположено, что $\omega = 0$), то модифицированное уравнение примет следующий вид:

$$\theta = \frac{Cg}{1 + Cg}(1 - x)^{-0.5}, \qquad (12)$$

Уравнение (12) отличается от оригинального уравнения Арановича, во-первых, тем, что в монослойной изотерме переменная x заменена функцией $g(x)$, во-вторых, видом константы C. В модифицированном уравнении эта константа равна $p_0 b$, где b – константа уравнения Ленгмюра $\theta = bp/(1 + bp)$ (в обозначениях, принятых в уравнении (11) $b = \varepsilon$).

При всех значениях x, заключенных в интервале (0, 1), функция $g(x) > x$, поэтому модифицированное уравнение всегда дает бóльшие значения степени заполнения, чем оригинальное уравнение. При $x = 1$ функция $g(x) = 4$, поэтому степень заполнения монослоя при $x = 1$ по модифицированному уравнению будет равна $4C/(1 + 4C)$, в то время как по оригинальному уравнению она равна $C/(1 + C)$. При низких значениях C эти два выражения могут приводить к заметно различающимся значениям степени заполнения монослоя. Например, при $C = 10$ значение $h_{мод} = 0.976$, а $h_{ориг} = 0.909$; при $C = 1$ значение $h_{мод} = 0.8$; а $h_{ориг} = 0.5$.

На рис. 1 и 2 сравниваются изотермы адсорбции, полученные по уравнению (1) при различных значениях константы C, с изотермами, полученными по уравнению (12). На рисунках изображены также изотермы, полученные по уравнению БЭТ. Изотермы, полученные по модифицированному уравнению, всегда располагаются между изотермами, полученными по оригинальному уравнению Арановича и по уравнению БЭТ, причем, чем больше константа C, тем они больше приближаются к изотермам Арановича. При $C > 20$ два уравнения дают близкие значения степени заполнения, а при $C > 40$ – практически совпадающие. При малых значениях константы C различие между двумя уравнениями довольно значительно.

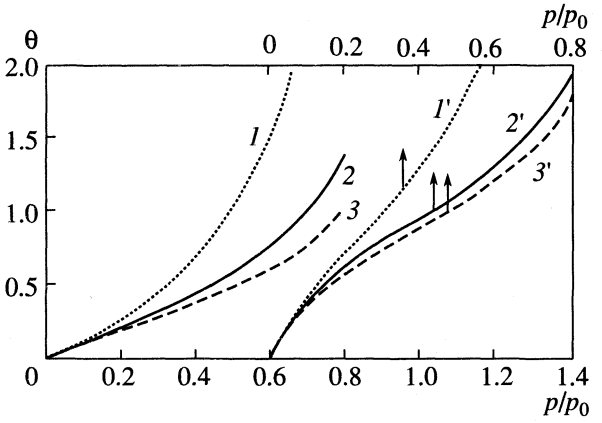


Рис. 1. Изотермы адсорбции при $C = 1$ (*1*–*3*) и 5 (*1'*–*3'*), полученные по уравнению БЭТ (*1*, *1'*), по модифицированному (*2*, *2'*) и оригинальному (*3*, *3'*) уравнениям Арановича, θ – степень заполнения.

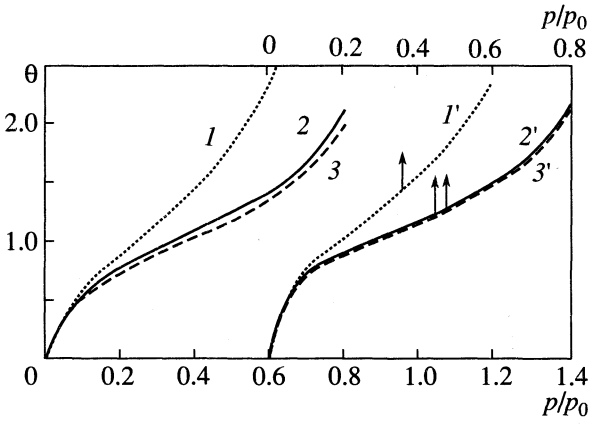


Рис. 2. Изотермы адсорбции при $C = 10$ (*1*–*3*) и 20 (*1'*–*3'*); остальные обозначения см. рис. 1.

Оригинальное уравнение получается из соотношения (2) в предположении о том, что взаимодействия адсорбат–адсорбент намного сильнее взаимодействий адсорбат–адсорбат. Модифицированное уравнение получается в результате предположения о равенстве теплоты адсорбции для высших слоев теплоте конденсации. При больших значениях константы C оригинальное и модифицированное уравнения практически совпадают, следовательно, в этом случае оба предположения удовлетворяются в одинаковой мере. При малых значениях константы C первое предположение явным образом нарушается, в то время как второе выполняется в той же мере, что и при больших C. Следовательно, в этом случае модифицированное уравнение должно лучше соответствовать реаль-

ным изотермам адсорбции, чем оригинальное уравнение.

ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ТЕПЛОТ АДСОРБЦИИ

Для изотерм полимолекулярной адсорбции, получающихся из монослойных изотерм предлагаемым в данной работе способом, могут быть вычислены в явном виде изостерические и соответствующие им интегральные теплоты адсорбции. Это может быть сделано в том числе и для случая неоднородной адсорбирующей поверхности при учете латеральных взаимодействий между молекулами, находящимися в первом адсорбционном слое. Подробный вывод формул приводится в [9], здесь же – только окончательные выражения для теплот.

Пусть изотерма адсорбции представлена в виде

$$h_s = \int_{E_1}^{E_2} f\Big(\ln[p_0 g(x)] + \frac{E + \omega[\alpha h + (1-\alpha)h_s]}{RT} + \varepsilon\Big)\rho(E)dE, \quad (13)$$

где h_s – произведение суммарной степени заполнения θ_s на u; α ($0 \le \alpha \le 1$) – параметр, определяющий структуру поверхности (при $\alpha = 0$ поверхность является хаотической, а при $\alpha = 1$ – пятнистой); $\rho(E)$ – функция распределения адсорбционных центров по энергиям адсорбции. Тогда соответствующая ей интегральная теплота адсорбции будет иметь следующий вид:

$$Q = \int_{E_1}^{E_2}\Big\{\theta E_1 + h\Big(E - E_1 + R\frac{\partial\varepsilon}{\partial(1/T)}\Big) + \omega\frac{h[\alpha h + (1-\alpha)h_s]}{2}\Big\}\rho(E)dE. \quad (14)$$

Изостерическая теплота запишется в виде

$$q_{st} = E_1 + \int_{E_1}^{E_2}\frac{\partial h}{\partial x}u\Big\{E - E_1 + \omega[\alpha h + (1-\alpha)h_s] + R\frac{\partial\varepsilon}{\partial(1/T)}\Big\}\rho(E)dE \Big/ \int_{E_1}^{E_2}\Big[\frac{\partial h}{\partial x} + \frac{h}{2(1-x)}\Big]\rho(E)dE. \quad (15)$$

Производная $\partial h/\partial x$, входящая в (15), должна вычисляться по формуле

$$\frac{\partial h}{\partial x} = \frac{df}{dy}\Big[\frac{1}{xu} + \frac{\omega(1-\alpha)}{RT}\frac{\partial h_s}{\partial x}\Big]\Big/\Big(1 - \frac{df}{dy}\frac{\omega\alpha}{RT}\Big). \quad (16)$$

Производные df/dy для наиболее часто используемых функций f могут быть вычислены в явном виде:

$$\text{если}\quad f = \frac{\exp y}{1+\exp y},\quad \text{то}\quad \frac{df}{dy} = f(1-f), \quad (17)$$

$$\text{если}\quad \frac{f}{1-f}\exp\Big(\frac{f}{1-f}\Big) = \exp y,\quad \text{то}\quad \frac{df}{dy} = f(1-f)^2, \quad (18)$$

$$\text{если}\quad f = 1 - \exp(-\exp y),\quad \text{то}\quad \frac{df}{dy} = -\ln(1-f)(1-f). \quad (19)$$

В случае однородной поверхности выражение для изостерической теплоты адсорбции приобретает следующий вид:

$$q_{st} = E_1 + \Big[E - E_1 + \omega h + R\frac{\partial\varepsilon}{\partial(1/T)}\Big]\times \times \frac{2(1-x)}{2u + x(h\partial y/\partial f - \omega h/RT)}. \quad (20)$$

ПРИМЕНЕНИЕ К АДСОРБЦИИ Ar И O_2 НА KCl

Уравнение (12) было применено к описанию данных [10] по адсорбции аргона и кислорода на кристаллах KCl. Поверхность соли KCl энергетически неоднородна [11], поэтому была использована модель неоднородной поверхности. Предварительные расчеты показали, что функции распределения для систем Ar–KCl и O_2–KCl отличаются мало, поэтому было предположено, что они подобны: если ФРЦ для Ar–KCl равна $\rho_1(E)$, то для O_2–KCl может быть выражена через нее с помощью соотношения

$$\rho_2(E) = \frac{1}{K}\rho_1\Big(\frac{E}{K}\Big), \quad (21)$$

где K – параметр, подлежащий определению. Соотношение (21) означает, что энергии взаимодействия аргона и кислорода с различными адсорбционными центрами KCl изменяются пропорционально. Такое предположение, по-видимому, правомерно, если и в том, и в другом случаях взаимодействия описываются потенциалом Ленард–Джонса.

В качестве функции $\rho_1(E)$ была взята функция распределения площади поверхности по энергиям адсорбции аргона на KCl, т.е. произведение $\rho_1(E)$ на dE давало площадь (в $м^2/г$), занимаемую центрами, для которых энергия взаимодействия с молекулами аргона заключена в интервале от E до $E + dE$. В таком случае количество адсорбиро-

Адсорбция аргона и кислорода на KCl

Адсорбат	T, K	a_m, Å^2	p_0, Торр	$b_0 \times 10^8$, Торр$^{-1}$	V_m, см^3/г	$C_{ср}$
Ar	83	14.2	461.7	0.695	0.700	1.88
Ar	89.9	14.5	981.8	0.917	0.686	1.91
O_2	85	13.9	426.8	1.425	0.716	2.03
O_2	89.9	14.1	737.9	1.641	0.705	2.02

ванного аргона (в см^3/г) следующим образом выражается через функцию $\rho_1(E)$:

$$V = \frac{1}{u}\int_{E_1}^{E_2} \frac{gC}{1 + gC0.2687a_m}\rho_1(E)dE, \qquad (22)$$

здесь a_m – посадочная площадка молекулы аргона при соответствующей температуре, Å^2. При учете латеральных взаимодействий параметр C имеет следующий вид:

$$C = p_0 b_0 \exp[(E + \omega[\alpha h + (1 - \alpha)h_s])/RT]. \qquad (23)$$

Адсорбция кислорода представляется уравнением, аналогичным уравнению (23), отличие состоит лишь в том, что в выражении для параметра C энергия адсорбции умножается на константу K.

Система интегральных уравнений, состоящая из уравнения (22), записанного для 83 и 89.9 K, и аналогичного уравнения для адсорбции кислорода при 85 и 89.9 K, решалась методом, описанным в [9]. Предэкспонент b_0 предполагался зависящим от температуры, поэтому неизвестными, подлежащими определению, были четыре значения параметра b_0, константа K и функция $\rho_1(E)$.

В предположении, что латеральные взаимодействия отсутствуют, согласие расчетных изотерм с экспериментальными оказалось неудовлетворительным, поэтому расчеты проводились с учетом латеральных взаимодействий. Согласно [12], значения параметров ω были приняты равными $E_1/4$; для аргона это составило 1.66 кДж/моль, а для кислорода – 1.69 кДж/моль. Значения посадочных площадей и давлений насыщения были взяты из [10].

Вычисленные значения параметров b_0 и K слабо зависели от предположений о топографии поверхности KCl. В предположении пятнистой топографии параметр $K = 0.98$; значения b_0, емкости монослоя V_m, а также значения параметра C, вычисленные по среднему значению энергии адсорбции при степени заполнения, стремящейся к нулю, приведены в таблице. Значение удельной поверхности в предположении пятнистой топографии оказалось равным 2.67 м^2/г. Функции распределения адсорбционных центров по энергиям адсорбции, полученные при различных предположениях о топографии поверхности, представлены на рис. 3. На рис. 4 изображены расчетные и экспериментальные изотермы адсорбции. Среднеквадратичное отклонение по всем четырем изотермам составило 0.004 см^3/г.

Были проведены также расчеты с использованием оригинальной изотермы Арановича в качестве локальной изотермы адсорбции. Точность описания экспериментальных данных при этом сохранилась на прежнем уровне (СКО = 0.004 см^3/г). Форма полученных распределений и их положение на

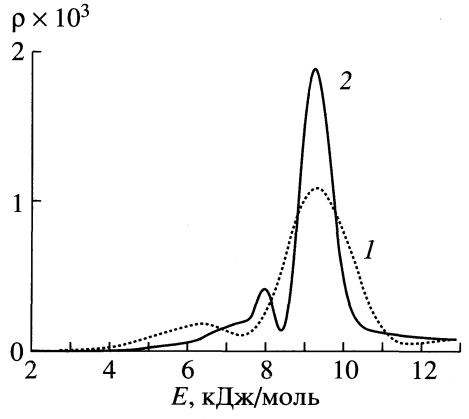


Рис. 3. Функции распределения, соответствующие адсорбции Ar на KCl, полученные при различных предположениях о топографии поверхности: *1* – случайная поверхность ($\alpha = 0$), *2* – пятнистая ($\alpha = 1$).

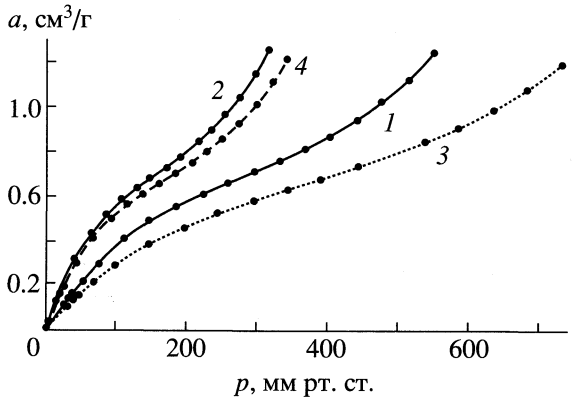


Рис. 4. Изотермы адсорбции кислорода при 85 (*1*) и 89.9 K (*2*) и аргона при 83 (*3*) и 89.9 K (*4*) на KCl; кривые – расчет в предположении пятнистой поверхности, точки – экспериментальные данные.

оси энергий оказались близки к изображенным на рис. 3, но площади, заключенные под кривыми, (определяющие удельную поверхность сорбента) оказались больше. В предположении пятнистой топографии удельная поверхность была равна 3.01 $м^2/г$. Таким образом, неучет влияния высших адсорбционных слоев на монослой приводит в данном случае к завышенным значениям удельной поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rudzinski W., Everett D.H.* Adsorption on Heterogeneous Surfaces. L.: Acad. Press, 1991.
2. *Jagiello J., Bandosz T.J., Putyera K., Schwarz A.* Fundamentals of Adsorption / Ed. by M.D. LeVan.Boston; Massachusetts: Kluwer Acad. Publ., 1996. P. 417.
3. *Аранович Л.Г.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 3000.
4. *Аранович Л.Г.* // Там же. 1989. Т. 63. С. 1025.
5. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1992. Т. 66. С. 2162.
6. *Товбин Ю.К., Петрова Т.В.* // Там же. 1994. Т. 68. С. 1467.
7. *Холмс Дж.* // Межфазовая граница газ–твердое тело. М.: Мир, 1970. С. 115.
8. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
9. *Шкилев В.П.* // Журн. физ. химии. В печати.
10. *Keenan A.G., Holmes J.M.* // J. Phys. Colloid. Chem. 1949. V. 53. P. 1309.
11. *Товбин Ю.К., Петрова Т.В.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 1459.
12. *House W.A., Jaycock M.* // J. Colloid Polym. Sci. 1978. V. 52. P. 256.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 331–337

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183;66.081

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ОКИСЛЕННЫМИ УГЛЯМИ С РАЗЛИЧНОЙ ИОНООБМЕННОЙ ЕМКОСТЬЮ

© 2002 г. И. А. Тарковская*, С. С. Ставицкая**, Л. П. Тихонова*, В. В. Стрелко**

Национальная академия Наук Украины
**Институт прикладных проблем физики и биофизики, Киев*
***Институт сорбции и проблем эндоэкологии, Киев*

Поступила в редакцию 09.01.2001 г.

Установлена взаимосвязь между общим количеством кислородсодержащих поверхностных групп окисленных углей (ОУ) и величинами сорбции широкого круга ионов металлов (щелочных, щелочно-земельных, переходных, благородных и др.), а также сорбционной селективностью ОУ в двух- и многокомпонентных смесях. Обсуждены природа найденных закономерностей и возможности их использования.

Окисленные угли (ОУ) – катионообменники обладают различной способностью к сорбции из растворов ионов металлов разного заряда и природы и вследствие этого во множестве систем проявляют высокую селективность при поглощении отдельных компонентов в большом избытке конкурирующих ионов [1, 2]. Это свойство ОУ эффективно использовалось для решения многих практических задач, связанных с глубокой очисткой веществ и аналитическим концентрированием микропримесей [1, 2]. Согласно [1, 2], основная причина высокой селективности ОУ – образование при сорбции ионов металлов поверхностных комплексов различной прочности с кислородсодержащими поверхностными функциональными группами (КПФГ). Это дает основания полагать, что общая сорбционная емкость и избирательность ОУ должны быть определенным образом связаны с количеством и природой КПФГ. Между тем, имеющиеся в литературе данные о характере такой связи весьма неоднозначны [1–7] и не позволяют прогнозировать пригодность и эффективность для конкретных разделений получаемых теми или иными способами ОУ на основании таких стандартных характеристик как величины общей статической ионообменной емкости (СОЕ), характеризующей общее количество способных к катионному обмену групп, или количества отдельных типов КПФГ. Действительно, наряду со многими данными, свидетельствующими о наличии высокой избирательности у полученных разными способами ОУ на основе многих углеродных материалов разного происхождения [1, 2], в некоторых работах [3, 4, 6, 7] указывается на неодинаковую селективность в отдельных системах углей с разным количеством ионогенных групп и даже об обращении рядов селективности [7]. Следует отметить также, что известные экспериментальные данные касаются в основном модельных двухкомпонентных систем, для более сложных смесей сведения практически отсутствуют.

В настоящей работе предпринята попытка определить, существуют ли общие, применимые для широкого круга ионов закономерности влияния степени окисленности углей на их сорбционную способность и избирательность, есть ли связь между СОЕ или относительным количеством отдельных типов КПФГ и селективностью ОУ, каковы эти зависимости для ионов металлов разной природы. Получение и обобщение такого рода данных для разнообразных смесей ионов металлов представляется актуальным для теоретического обоснования путей синтеза окисленных углеродных сорбентов с оптимальными характеристиками, пригодных для решения конкретных практических задач.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе сопоставлены данные по сорбции различных ионов металлов (щелочных, щелочноземельных, редкоземельных, переходных, а также металлов платиновой группы и др.) из одно- и многокомпонентных систем. Чтобы исключить влияние иных факторов (кроме ионообменной емкости), исследования проводили с использованием специально приготовленных серий сорбентов с разным количеством КПФГ на основе синтетического угля из фенолформальдегидной смолы (ФОУ), косточкового угля (КАУ) и древесного (БАУ), окисленных до разной емкости по методикам [1] воздухом (образцы ФОУ-1, ФОУ-5), пероксидом водорода (ФОУ-6) и азотной кислотой (ФОУ-7). Методики окисления воздухом для всех образцов были аналогичными и отличались только продолжительностью обработки (6–30 ч). Проведенные стандартными методами испытания показали, что структурные характеристики

Таблица 1. Характеристики окисленных углей

Сорбент	Количество КПФГ, мМ/г					Соотношение $K_{обм}(Me^{z+}–H^+)$ при сорбции ряда катионов $Na^+ < Cd^{2+} < Ni^{2+} < Cr^{3+} < Cu^{2+}$
	I	II	III	IV	V	
ФОУ-1	0.77	0.25	0.25	0.27	0.95	1 : 9.4 : 14.2 : 40.6 : 62.5
ФОУ-2	1.57	0.65	0.30	0.62	1.30	1 : 12.0 : 21.3 : 45.3 : 65.3
ФОУ-3	2.04	0.80	0.44	0.80	1.80	1 : 12.9 : 21.3 : 45.3 : 65.3
ФОУ-4	2.84	1.25	0.62	0.97	1.90	1 : 12.5 : 17.7 : 40.0 : 47.2
ФОУ-5	3.10	1.45	0.70	0.95	2.25	1 : 14.7 : 17.9 : 34.2 : 42.1
ФОУ-6	2.40	0.93	0.57	0.90	1.95	1 : 9.5 : 16.3 : 35.8 : 47.3
ФОУ-7	3.65	1.53	0.65	1.47	2.42	1 : 10.0 : 17.4 : 40.5 : 47.4
БАУ-1	0.78	0.20	0.20	0.38	–	1 : 13.1 : 23.8 : 51.1 : 84.6
БАУ-2	1.50	0.62	0.25	0.63	–	1 : 12.6 : 22.0 : 53.8 : 70.8
БАУ-3	1.95	0.78	0.35	0.82	–	1 : 12.9 : 20.6 : 42.4 : 52.9
БАУ-4	2.30	0.98	0.45	0.87	–	1 : 14.1 : 21.2 : 43.5 : 51.2
БАУ-5	2.50	1.20	0.65	0.65	–	1 : 16.1 : 21.7 : 40.6 : 47.2
КАУ-1	0.45	0.08	0.00	0.37	0.63	–
КАУ-2	1.70	0.84	0.20	0.66	2.23	–
КАУ-3	2.05	0.96	0.39	0.70	2.38	–
КАУ-4	2.60	1.30	0.53	0.77	2.77	–
КАУ-5	2.94	1.62	0.57	0.75	2.75	–
КАУ-6	2.88	1.43	0.65	0.80	2.53	–

Примечание. Окисленные угли ФОУ-1–ФОУ-5, БАУ и КАУ получены окислением воздухом, ФОУ-6 – раствором пероксида водорода, ФОУ-7 – раствором азотной кислоты. Обозначения: I – суммарное количество протоногенных групп (СОЕ), II – количество сильнокислотных ПФГ, III – количество слабокислотных карбоксильных групп, IV – количество фенольных групп, V – количество карбонильных групп.

углей на основе КАУ при окислении до разной емкости практически не менялись (общий объем сорбционного пространства W_s оставался в пределах 0.66–0.63 $см^3/г$), для углей ФОУ и БАУ величены W_s уменьшались: 0.66–0.55 и 0.58–0.50 $см^3/г$ соответственно. Величины СОЕ полученных углей, количества отдельных типов КПФГ и соотношения концентрационных констант обмена $Me^{n+}–H^+$ для некоторых ионов, определенные по методикам, описанным в [1], приведены в табл. 1.

Опыты проводили в статических и динамических условиях обычными методами. Содержание отдельных элементов в исходных и равновесных растворах определяли известными аналитическими методами, главным образом спектрофотометрическими или селективными кинетическими (для металлов платиновой группы). Содержание сорбируемых элементов в смесях при совместном присутствии в ряде случаев определяли также рентгенофлуоресцентным методом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение общего количества протоногенных групп (СОЕ) и количеств отдельных типов групп, включая не участвующих непосредственно в катионном обмене карбонильные, показало, что при окислении одного и того же исходного образца, содержание всех названных КПФГ обычно возрастает (табл. 1), однако, для разных типов КПФГ неодинаково. Так, с ростом СОЕ наиболее выражено увеличение доли сильнокислотных группировок в общем количестве КПФГ. Аналогичные изменения в относительных количествах отдельных типов КПФГ при окислении углей отмечались и ранее [1, 8]. Соотношение отдельных типов групп в разных сериях несколько менялось.

Анализ зависимости величин сорбции ионов металлов ОУ из однокомпонентных систем (обычно из растворов соответствующих хлоридов или нитратов) от общего количества КПФГ показывает, что на сорбируемость ионов существенно влияет их состояние в растворе. Так, в тех случаях, когда металлы существуют в исследуемых растворах только в катионной форме, их сорбция при увеличении СОЕ углей возрастает. Это наблюдается как для ионов, поглощаемых только за счет катионного обмена, так и для тех (главным образом многозарядных), для которых катионный обмен сопровождается комплексообразованием с КПФГ. Это верно не только для приведенных на рис. 1 случаев сорбции ионов на-

трия, кальция, бериллия, меди, церия, никеля, но и для ионов других щелочных и щелочно-земельных металлов, магния, свинца(II), кобальта, марганца(II) и др. (см. также [1]).

Было найдено, что значительная сорбция окисленными углями многих металлов наблюдается и тогда, когда они находятся в растворах в анионной форме. Такая сорбция может происходить за счет изменения ионного состояния – сдвига равновесия между катионными и анионными формами или восстановления до низшей валентности, а также в результате образования координационных связей (поверхностные комплексы) между анионами металлов и КПФГ. При этом обычно уже не наблюдается однозначного возрастания величин сорбции с ростом СОЕ. Так, например, в условиях проводившихся опытов (pH 2.5) растворы молибдата натрия содержат в равновесии катионы MoO_2^{2+} и анионы MoO_4^{2-}. Было найдено, что сорбируемость ионов молибдена (VI) в таких случаях мало зависит от СОЕ (рис. 1). То же характерно и для ионов ванадия (V) в условиях сосуществования VO_2^+ и VO_3^-. Сложные зависимости наблюдались и при сорбции солей металлов, способных при контакте с углями к восстановлению с образованием катионных форм – хрома(VI), олова (IV) и др. Отсутствие однозначной зависимости сорбируемости от количества КПФГ связано, по всей видимости, как с разным зарядом поглощающихся ионов, так и со сложностью механизма сорбции (в частности, с разным соотношением в общей величине сорбции катионного обмена, образования поверхностных комплексов, восстановления).

При контакте с углеродными сорбентами соединений благородных металлов (Au, Ag, металлы платиновой группы), как было показано в [9–11], кроме ионного обмена наблюдаются взаимодействия с углеродной матрицей, а именно восстановление или образование поверхностных комплексов с π-системами углей. Это отражается и на зависимости величин их сорбции от СОЕ. Как было найдено (рис. 2), металлы платиновой группы и золото хорошо сорбируются на ОУ из хлоридных растворов, где эти элементы существуют в форме анионов. Однако при возрастании СОЕ окисленных углей сорбируемость названных элементов уменьшается (рис. 2, см. также [10]). Снижение сорбируемости при увеличении СОЕ наблюдается также и для катионов серебра и ртути (II) при поглощении из азотнокислых растворов. По всей видимости, это связано с тем, что для указанных элементов взаимодействия с углеродной матрицей играют более значительную роль, чем ионный обмен и комплексообразование с КПФГ. Описанные закономерности, частично проиллюстрированные на рис. 1 и 2, соблюдались при сорбции ионов названных металлов и другими сериями окисленных углей.

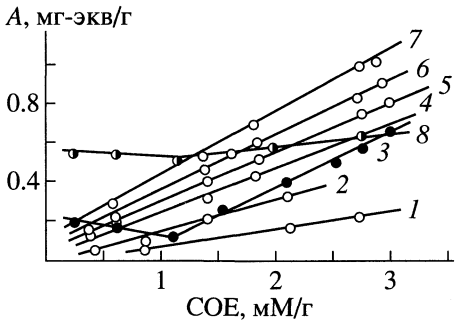


Рис. 1. Сорбция ионов натрия (*1*), кальция (*2*), кадмия (*3*), никеля (*4*), церия (*5*), бериллия (*6*), меди (*7*) и молибдена (VI) (*8*) из однокомпонентных (по металлу) растворов окисленными углями ФОУ с различной ионообменной емкостью (СОЕ); c_{Me} = 0.1 М; соотношение сорбент : раствор = 1 : 50.

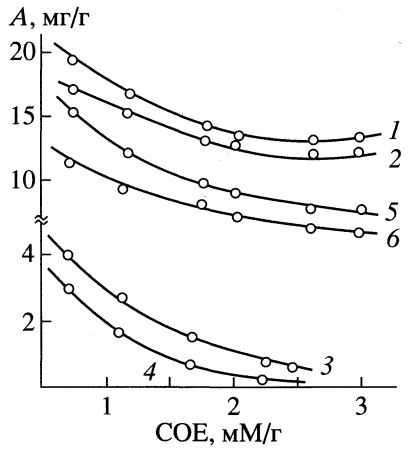


Рис. 2. Сорбция из хлоридных растворов (на фоне 1М HCl) углями на сонове КАУ палладия (*1*), платины (*2*), родия (*3*), иридия (*4*) и углями ФОУ золота (*5*) (на фоне 1М HCl) и серебра (*6*) из раствора $AgNO_3$; c_{Pd} = = 200 мг/л; $c_{Pt} = c_{Au} = c_{Ag}$ = 150 мг/л; $c_{Rh} = c_{Ir}$ = 50 мг/л; соотношение сорбент : раствор = 1 : 50 для золота и серебра и 1 : 100 в опытах с металлами платиновой группы.

Таким образом, в тех случаях, когда преобладающими процессами при взаимодействии ионов металлов с окисленными углями являются катионный обмен и комплексообразование с КПФГ, сорбируемость закономерно возрастает с увеличением количества всех типов этих групп и величин СОЕ. При существовании разных ионных и валентных форм сорбируемых ионов возможности протекания ионных процессов (сдвига равновесия между катионными и анионными формами, восстановления, образования поверхностных комплексов с π-системами углей) зависимость сложная; она определяется индивидуальными свойствами рассматриваемых систем.

Была исследована селективность поглощения различных ионов при сорбции из двух- и многокомпонентных смесей. В качестве критериев, ха-

Таблица 2. Величины $K_и$ при сорбции окисленными углями различных смесей ионов

Сорбент	Cd–Ni	Cu–Ni	Cu–Σ_1	Cr^{III}–Ni	Cu–Cr	Pd–Σ_2	Pt–Σ_2	Rh–Σ_2
ФОУ-1	0.80	1.00	1.00	0.88	0.91	0.98	1.00	0.91
ФОУ-2	0.80	1.00	1.00	0.65	0.93	0.99	0.99	0.93
ФОУ-3	0.75	0.98	0.96	0.66	0.82	0.98	0.99	0.95
ФОУ-4	0.65	0.96	0.98	0.68	0.80	1.00	1.00	1.00
ФОУ-5	0.67	0.95	0.98	0.65	0.77	0.98	1.00	0.99
ФОУ-6	0.68	0.99	1.00	0.86	0.71	–	–	–
ФОУ-7	0.68	1.00	1.00	0.91	0.77	–	–	–
БАУ-1	0.90	1.00	0.96	0.92	0.96	1.00	0.96	0.96
БАУ-2	0.85	0.96	0.98	0.75	0.78	0.98	0.97	0.91
БАУ-3	0.77	0.98	1.00	0.65	0.75	0.96	0.96	0.92
БАУ-4	0.68	1.00	1.00	0.68	0.77	0.98	0.96	0.92
БАУ-5	0.65	1.00	1.00	0.65	0.75	0.96	1.00	0.95
КАУ-1	–	–	0.95	–	–	1.00	0.99	0.91
КАУ-2	–	–	0.96	–	–	0.99	0.98	0.92
КАУ-3	–	–	0.98	–	–	1.00	0.96	0.96
КАУ-4	–	–	0.95	–	–	1.00	0.96	0.96
КАУ-5	–	–	0.98	–	–	0.99	1.00	1.00
КАУ-6	–	–	0.95	–	–	0.98	0.99	0.98

Примечание. Двухкомпонентные смеси содержали нитраты металлов в соотношении (моль/л) $Me_1 : Me_2 = 1 : 1$, многокомпонентные (Me–Σ_1) – нитраты меди, свинца, кадмия, никеля в соотношении 1 : 1 : 1 : 1, Me–Σ_2 – сумму солей металлов платиновой группы (Me) и меди, никеля, кобальта, хрома, железа в соотношении $Me : \Sigma_2 = 1 : 500$ (по массе). Величину $K_и$ рассчитывали по данным динамических опытов в микроколонках с 1 г сорбента при пропускании смеси солей до установления равновесия (обычно 100 мл).

рактеризующих селективность, были приняты соотношение концентрационных констант обмена $K_{обм}(Me^{z+}–H^+)$ для ряда ионов с разной сорбируемостью ($Na^+ < Cd^{2+} < Ni^{2+} < Cr^{3+} < Cu^{2+}$), определенных в одинаковых условиях при одних и тех же величинах pH, а также величины взаимных констант обмена $Me_1^{n+}–Me_2^{m+}$ и величины $K_и$, представляющие собой для двухкомпонентных систем отношение A_1/A_2 и для многокомпонентных систем $A_1/A_{1пр}$, где A_1 – величина сорбции M_1^{n+}, а A_2 – величина сорбции смеси $Me_1^{n+} + Me_2^{m+}$, $A_{1пр}$ – предельная величина сорбции Me_1^{n+} в равновесных условиях[1].

[1] Использование таких соотношений под названием "коэффициент селективности" было предложено ранее [1, 12] для характеристики избирательности комплексообразующих ионитов, где доля преимущественно поглощаемого компонента (Me_1) в ионите намного превышает долю сопутствующих компонентов (Me_2 или Σ_{Me}) или эти компоненты находятся в исчезающе малых концентрациях. В таких случаях использование более распространенных формулировок "коэффициента селективности", определяемых, например, по отношению коэффициентов распределения или отношению молярных долей обменивающихся ионов в растворе и ионите [1, 13] не имеет смысла.

Исследования показали (табл. 1, 2, рис. 3), что влияние степени окисленности на селективность ОУ в разных системах неодинаково. Так, для смесей, в которых прочность связи одного из компонентов с поверхностью намного превышает прочность связи второго или суммы (Σ_{Me}) присутствующих в смеси ионов, избирательность поглощения первого (Me_1) практически не зависит от степени окисленности углей. Это характерно как для двухкомпонентных, так и для многокомпонентных систем. Кроме приведенных в табл. 2 и на рис. 3 примеров такие закономерности наблюдались во многих других смесях с большим различием величин $K_{обм}$ для обменов $Me_1^{n+}–H^+$ и $Me_2^{m+}–H^+$ и для разных серий углей с различными величинами СОЕ. Для смесей, содержащих ионы металлов с относительно небольшим различием в прочности связи Me–ОУ, на слабо окисленных углях наблюдаются более значительные различия величин констант обмена $Me_1^{n+}–H^+$, более высокие значения $K_{обм}(Me_1^{n+}–Me_2^{m+})$ и величин $K_и$, чем на сильно окисленных углях. Более значительная селективность слабо окисленных углей, кроме смесей ионов, приведенных на рис. 3, наблюдалась нами так-

же и в других смесях ионов с близкими свойствами: Rb^+–Na^+, Ca^{2+}–Mg^{2+}, Ca^{2+}–Sr^{2+}, Co^{2+}–Ni^{2+} и др.

Следует отметить, что такие различия наблюдались для углей со сравнительно небольшими величинами СОЕ (менее 1 мМ/г), где в большинстве случаев возможен и катионный (с участием КПФГ) и анионный (на неокисленных участках поверхности) обмены. Практически во всех случаях на ОУ с более высокими величинами СОЕ эти различия сглаживаются, и селективности в названных системах для средне и сильно окисленных углей практически не различаются.

В рассмотренном большом числе примеров обращения рядов селективности при переходе от слабо окисленных к сильно окисленным углям не наблюдалось. Вероятно, описанные в литературе случаи такого обращения являются скорее исключением, чем правилом.

Одной из возможных причин слабой зависимости селективности поглощения отдельных ИМ от степени окисленности углей, является, на наш взгляд, то, что в сериях углей, окисленных в идентичных условиях, увеличивается доля сильнокислотных группировок. По всей вероятности, рост на поверхности ОУ числа центров, способных к более легкому отщеплению (обмену) протонов, увеличивает способность ОУ к катионному обмену, но мало влияет на образование и прочность поверхностных комплексов Ме–ОУ, обусловливающих селективность.

Согласно [1, 2], при сорбции ионов металлов координационные связи могут образовываться не только с протоногенными, но и с другими КПФГ. Можно полагать, что на окисленных углях с относительно небольшими величинами СОЕ при контакте с ионами металлов более значителен вклад их взаимодействия, например, с кислородом карбонильных групп. Качественным подтверждением такого предположения являются различия в изменении (смещении) ИК-спектров ионных форм слабо и сильно окисленных углей (полосы 1750, 1580, 1250 $см^{-1}$ и др., обусловленные валентными и деформационными колебаниями СООН-групп и связанных кабонилов) [1, 14]. Такие различия были найдены для разных Ме-форм.

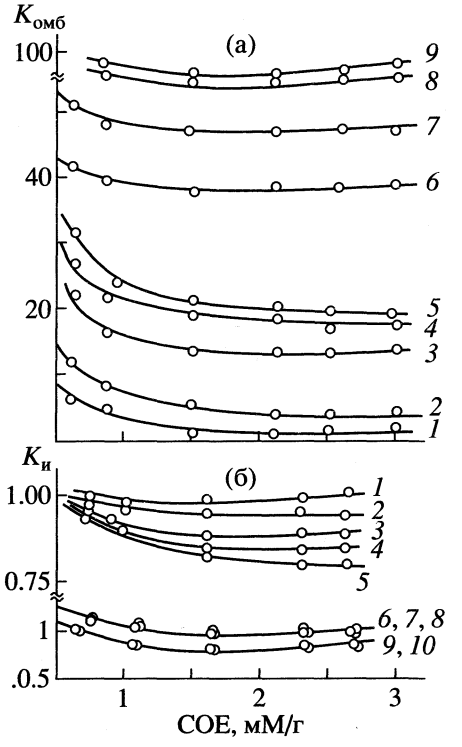


Рис. 3. Константы обмена Me_1^{n+}–Me_2^{m+} (а) и величины $K_и$ (б) при сорбции углями ФОУ с различными величинами СОЕ смесей ионов; а: *1* – Cs^+–Na^+, *2* – Sr^{2+}–Cs^+, *3* – Ce^{3+}–Ca^{2+}, *4* – Al^{3+}–Mg^{2+}, *5* – Y^{3+}–Sr^{2+}, *6* – Be^{2+}–Ni^{2+}, *7* – Cu^{2+}–Be^{2+}, *8* – Ni^{2+}–Na^+, *9* – Cu^{2+}–Na^+; б: *1* – Cu^{2+}–Na^+, *2* – Cu^{2+}–Ca^{2+}, *3* – Ce^{3+}–Ca^{2+}, *4* – Ni^{2+}–Ca^{2+}, *5* – Ce^{3+}–Ni^{2+}, *6* – Ru^-, *7* – Pd^-, *8* – Pt^-, *9* – Rh^-, *10* – Ru^-; Σ_2 – смесь солей (Cu, Mn, Cr, Co, Fe), Σ_3 – смесь солей (Cs, Sr, Zn, Co, Fe).

Аналогичные закономерности наблюдались и при динамической сорбции ионов металлов как из однокомпонентных, так и из многокомпонент-

Таблица 3. Динамическая емкость (*B*) окисленных углей с различной СОЕ при сорбции некоторых ионов из различных смесей

Сорбент	СОЕ, мМ/г	Ni–Σ_1	Cu–Σ_1	Pt–Σ_2	Сорбент	СОЕ, мМ/г	Cu–10% $CaCl_2$	Cu–10% NaCl	V–10% NaCl
КАУ-1	0.45	20	50	1000	БАУ-1	0.78	250	300	750
КАУ-2	2.05	40	80	950	БАУ-2	1.50	350	400	780
КАУ-3	1.70	50	250	870	БАУ-3	1.95	560	700	820
КАУ-4	0.26	100	550	840	БАУ-4	2.30	750	850	850
КАУ-5	2.94	150	550	820	БАУ-5	2.50	850	1000	900

Обозначение: *B* – количество очищенного до проскока раствора на 10 г сорбента, мл.

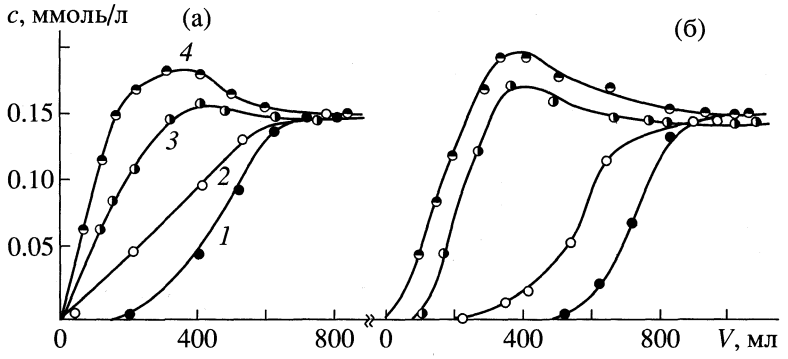


Рис. 4. Выходные кривые собции ионов металлов (*1* – медь, *2* – свинец, *3* – никель, *4* – кадмий) окисленными углями КАУ-1 (а) и КАУ-5 (б); из различных смесей с исходным содержанием (ммоль/л) свинца – 0.14, меди – 0.158, никеля – 0.163, кадмия – 0.148; *c* – концентрация иона в растворе, *V* – объем пропущенного раствора.

ных смесей. Критерием селективности в динамических условиях были величины динамической емкости (ДОЕ) до проскока исследуемых ионов в фильтрат (или количества растворов (мл), прошедших через колонку без "проскока" соответствующих ионов), а для многокомпонентных систем еще и порядок выхода элементов из колонки. Из полученных данных следует, что величины ДОЕ до проскока закономерно увеличивались с ростом общего количества КПФГ окисленных углей, а порядок выхода отдельных ионов в многокомпонентных системах обычно не менялся. В табл. 3 и на рис. 4 это продемонстрировано на примерах сорбции ионов никеля, меди, ванадия, платины из разных смесей, а также сорбции ионов никеля, кадмия, свинца, меди при совместном присутствии. Более высокая селективность слабо окисленного угля ФОУ-1 по сравнению с ФОУ-5 была обнаружена при сорбции стронция и иттрия. Подобные закономерности наблюдались и во многих других смесях.

Хотя в отдельных случаях слабо окисленные угли оказываются более селективными, чем ОУ с высокой СОЕ, приближающейся к емкости типичных катионитов, практическое применение такого свойства мало окисленных углей ограничивается их небольшой общей катионообменной способностью. Нам представлялось, что повышенная селективность таких ОУ может быть использована, например, при разделении смесей радионуклидов или при анализе следовых количеств элементов. Так, в частности, найденные более сильные различия выходных кривых стронция и иттрия позволили подобрать условия эффективного разделения смеси ^{90}Sr–^{90}Y. Подобные разделения с использованием угля ФОУ-1 были осуществлены нами и для смесей ^{137}Cs–Na^{22} и др.

Таким образом, сравнение большого числа экспериментальных данных для смесей ионов различной природы в условиях минимального влияния других факторов (пористой структуры, pH среды и др.) свидетельствует о том, что возможны разные варианты зависимости между сорбционной способностью и селективностью ОУ и общим количеством протоногенных групп (СОЕ). Характер изменений величин сорбции отдельных ионов с ростом СОЕ (увеличение, неизменность, уменьшение) зависит от их заряда, возможности взаимодействия и прочности связывания с КПФГ и матрицей угля, восстановительных свойств и др. Селективность ОУ с преобладающими катионообменными свойствами (СОЕ > 1 мМ/г) обычно не зависит от количества КПФГ в системах, содержащих как соизмеримые количества обменивающихся ионов, так и большие избытки сопутствующих веществ. В отдельных случаях для смесей, содержащих ионы металлов, близкие по природе и прочности связи с углеродной поверхностью, повышенную селективность проявляют слабо окисленные угли, имеющие скорее амфотерные свойства.

Полученные обобщения позволяют, как нам кажется, обосновать пути получения и необходимые характеристики окисленных углеродных сорбентов с оптимальными свойствами для решения конкретных практических задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. Киев: Наук. думка, 1981. С. 198.
2. *Тарковская И.А., Ставицкая С.С.* // Российск. хим. журн. 1995. Т. 39. № 6. С. 44.
3. *Страшко Б.К., Кузин И.А.* // Синтез и свойства ионообменных материалов. М.: Наука, 1968. С. 303–309.
4. *Кузнецов Н.П., Миронов А.Н.* // Адсорбция и адсорбенты. 1974. Вып. 2. С. 54.
5. *Budinova T.K., Georgova K.M., Petrov N.V.* // . Chem. Technol. and Biotechnol. 1994. V. 60. № 3. P. 177.

6. *Gierak A.* // Adsorption Science and Technology. 1996. V. 14. № 4. P. 47.
7. *Стрелко В.В., Ставицкая С.С., Стрелко В.В.* (мл.), Стрит М. // Теорет. и эксперим. химия. 1998. Т. 34. № 1. С. 27.
8. *Страшко Б.К., Кузин И.А., Семушин А.М.* // Журн. прикл. химии. 1966. Т. 39. № 9. С. 2014.
9. *Тихонова Л.П., Тарковская И.А., Росоха С.В. и др.* // Там же. 1998. Т. 71. № 10. С. 176.
10. *Тарковская И.А., Кулик И.В., Росоха С.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 899.
11. *Иванова Л.С., Грабчак С.Л., Грабовский А.И. и др.* // Адсорбция и адсорбенты. 1980. Вып. 8. С. 58.
12. *Клячко В.А.* // Тр. Комиссии по аналит. химии. 1955. Т. 6. С. 296.
13. *Гриссбах Р.* Теория и практика ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 499.
14. *Саранчук В.И., Пышенко Л.В., Чотий К.Ю.* // Строение и свойства угля. Киев: Наук. думка, 1981. С. 5–16.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 338–343

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:620.193

РАВНОВЕСНАЯ АДСОРБЦИЯ СОБСТВЕННЫХ АТОМОВ (АВТОАДСОРБЦИЯ) НА НИЗКОИНДЕКСНЫХ ГРАНЯХ МОНОКРИСТАЛЛА БИНАРНОГО СПЛАВА МЕТАЛЛОВ С ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННОЙ КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2002 г. Ю. Я. Андреев

Московский государственный институт стали и сплавов

Поступила в редакцию 04.04.2001 г.

На основе адсорбционного уравнения Гиббса выведена изотерма равновесной концентрации адсорбированных атомов для бинарного раствора металлов. С использованием вакансионной термодинамической модели поверхностного слоя металлов получена формула для расчета концентрации адатомов на низкоиндексных гранях монокристалла сплава металлов с гранецентрированной кубической структурой. Расчетами концентрации адатомов Cu и Au на грани (111) твердого раствора Cu–Au показано, что во всем интервале его составов доминирует автоадсорбция Au. Установлена и проанализирована корреляция между обогащением поверхности сплава Cu–Au золотом и скоростью коррозии этих сплавов в HNO_3.

Состояние термического равновесия структурных элементов поверхности металлов и сплавов (адсорбированные атомы (адатомы), ступени, кинки (изгибы) и вакансии) представляет интерес для процессов кристаллизации металлов из паровой фазы, электрохимической кристаллизации и декристаллизации в электролите. Однако существующие представления о равновесии адатомов с другими элементами поверхности носят общий характер, что не позволяет рассчитать их равновесную концентрацию. Проблемы в термодинамике поверхности металлов возникают, по нашему мнению, вследствие недооценки возможности установления равновесия между поверхностной фазой и объемом металла в твердом состоянии. Неслучайно поэтому развитие гиббсовской термодинамики поверхности исторически шло от анализа энергетики поверхности жидких растворов. Жуховицкий [1], а затем Гуггенгейм [2] вывели уравнение (изотермы), устанавливающее связь между концентрацией компонентов в поверхностном слое и в объеме бинарного жидкого раствора.

Исходным для анализа равновесия между состоянием атомов в поверхностном слое (ПС) и в объеме раствора является уравнение Жуховицкого

$$\frac{\mu_{1(s)} - \mu_{1(b)}}{A_1} = \frac{\mu_{2(s)} - \mu_{2(b)}}{A_2} = \sigma, \qquad (1)$$

где $\mu_{i(s)}$ и $\mu_{i(b)}$ – соответственно химические потенциалы компонентов ($i = 1, 2$) в ПС и в объеме раствора, а A_i – величины их мольной поверхности. С другой стороны, для равновесия между ПС и объемом раствора необходимо равенство химических потенциалов i-го компонента в этих фазах. Возникает противоречие с (1), которое решается в [1] допущением о том, что химические потенциалы компонентов выравниваются за счет растягивающей силы поверхностного натяжения σ раствора: $\mu_{i(s)} - \sigma A_i = \mu_{i(b)}$. Это условие механического равновесия является определяющим для системы ПС – объем в металлах и сплавах, и с ним связано понятие поверхностного напряжения [3]. Вместе с тем, согласно Шатлуерту [4], общая величина удельной поверхностной энергии γ (поверхностное натяжение) включает удельную величину $\sigma = \Delta G_s/A$ (ΔG_s – энергия Гиббса образования поверхности)

$$\gamma = \sigma + A(\partial\sigma/\partial A). \qquad (2)$$

Поэтому важно исключить из рассмотрения влияние внутреннего напряжения и определять в чистом виде величину $\Delta G_s = \sigma A$ металлов и сплавов. Для металлов с гранецентрированной кубической (ГЦК) [5] и объемноцентрированной кубической (ОЦК) [6] структурой расчет величины ΔG_s дается на основе вакансионной термодинамической модели ПС. Используя (1), в [7] проведен анализ обогащения ПС бинарных идеальных растворов на основе меди легирующим компонентом и вакансиями. Цель данной работы – установление зависимости концентрации адсорбированных атомов компонентов сплава от их содержания в объеме неидеального бинарного твердого раствора, в том числе для случая автоадсорбции на низкоиндексных гранях монокристалла сплава с ГЦК-решеткой.

ИЗОТЕРМА АВТОАДСОРБЦИИ АТОМОВ БИНАРНОГО СПЛАВА (НЕИДЕАЛЬНЫЙ ТВЕРДЫЙ РАСТВОР)

Пусть твердый раствор металлов, состоящий из атомов сорта 1 и 2, находится в равновесии со своим паром. Исходя из общего условия равновесия ПС с объемными фазами, для каждого из компонентов сплава существует равновесие между объемом (b), поверхностным слоем (s), адатомами (ads) и паром в виде

$$Me_1(b) \longleftrightarrow Me_1(s) \longleftrightarrow Me_1\text{-ads} \longleftrightarrow Me_1(пар), \quad (3)$$

$$Me_2(b) \longleftrightarrow Me_2(s) \longleftrightarrow Me_2\text{-ads} \longleftrightarrow Me_2(пар). \quad (4)$$

Чтобы установить искомую связь, используем адсорбционное уравнение Гиббса для бинарного раствора

$$\Delta\sigma = -\Gamma_1\Delta\mu_1 - \Gamma_2\Delta\mu_2. \quad (5)$$

Применительно к (3), (4) переход атомов из объема в адсорбированное состояние сопровождается изменением его химического потенциала для каждого сорта атомов

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1 &= \mu_{ads,1} - \mu_{1(b)}, \\ \Delta\mu_2 &= \mu_{ads,2} - \mu_{2(b)}. \end{aligned} \quad (6)$$

Условимся, что атомы сорта 1 являются поверхностно-активными, а сорта 2 – инактивными. Тогда изменения химического потенциала при формировании поверхности сплава будут соответственно $\Delta\mu_1 > 0$ и $\Delta\mu_2 < 0$. Иначе говоря, убыль поверхностной энергии за счет автоадсорбции компонента 1 будет $\Delta\sigma_1 = -\Gamma_1\Delta\mu_1$, а ее повышение за счет компонента 2 будет $\Delta\sigma_2 = \Gamma_2\Delta\mu_2$. Общее изменение поверхностной энергии составит, согласно (5), $\Delta\sigma = \Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2$. Однако в изолированной системе, включающей все фазы в равновесиях (3) и (4), понижение поверхностной энергии атомов сорта 1 может происходить только за счет ее повышения для атомов сорта 2, что соответствует $\Delta\sigma_2 = -\Delta\sigma_1$. Отсюда использование (5) дает

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2 = -\Gamma_1\Delta\mu_1 + \Gamma_2\Delta\mu_2 = 0, \quad (7)$$

далее с учетом (6) получим

$$\Gamma_1(\mu_{ads,1} - \mu_{1(b)}) = \Gamma_2(\mu_{ads,2} - \mu_{2(b)}). \quad (7a)$$

В этом уравнении $\mu_{1(b)}$ и $\mu_{2(b)}$ определяем как обычно для неидеального раствора

$$\begin{aligned} \mu_{1(b)} &= \mu^\circ_{1(b)} + RT\ln a_1, \\ \mu_{2(b)} &= \mu^\circ_{2(b)} + RT\ln a_2, \end{aligned} \quad (8)$$

где $a_i = \gamma_i N_i$ – активность каждого компонента в объеме сплава, зависящая от коэффициента активности γ_i и мольной доли N_i компонента, а $\mu^\circ_{1(b)}$ и $\mu^\circ_{2(b)}$ – стандартные химические потенциалы тех же компонентов при $a_1 = 1$ и $a_2 = 1$.

Химические потенциалы адатомов определяем как

$$\begin{aligned} \mu_{ads,1} &= \mu^\circ_{ads,1} + RT\ln a_{ads,1}, \\ \mu_{ads,2} &= \mu^\circ_{ads,2} + RT\ln a_{ads,2}, \end{aligned} \quad (9)$$

где $a_{ads,i} = \gamma_{ads,i}x_{ads,i}$ – активность адатомов каждого сорта, зависящая от коэффициента активности $\gamma_{ads,i}$ и мольной доли адатомов $x_{ads,i}$, причем $x_{ads,1} + x_{ads,2} = 1$. Например, для сорта 1 имеем

$$x_{ads,1} = N_{ads,1}/(N_{ads,1} + N_{ads,2}), \quad (10)$$

где $N_{ads,1}$ и $N_{ads,2}$ – соответственно степень заполнения поверхности сплава атомами сорта 1 и 2. Стандартные химические потенциалы $\mu^\circ_{ads,1}$ и $\mu^\circ_{ads,2}$ относятся к автоадсорбции чистых металлов при $a_{ads,1}$ и $a_{ads,2} = 1$.

Взяв предельный случай, когда $N_{ads,1} \gg N_{ads,2}$, из (10) получим $x_{ads,1} \approx 1$, что соответствует заполнению поверхности адатомами только металла 1. Для чистого металла величина N°_{ads} рассматривается как концентрация адатомов, которая вычисляется по формуле [8]

$$N^\circ_{ads} = \exp(-\Delta G^\circ_{ads}/RT). \quad (11)$$

Энергия Гиббса автоадсорбции $\Delta G^\circ_{ads} > 0$ численно равна поверхностной энергии Гиббса ΔG°_s, величина которой для различных металлов составляет несколько десятков кДж/моль [5]. Тогда из (11) следует, что $N^\circ_{ads} \ll 1$. Такой же порядок малости будут иметь величины $N_{ads,1}$ и $N_{ads,2}$, что позволяет считать, что адатомы на поверхности сплава образуют весьма разреженный слой.

С учетом изложенного выше перейдем непосредственно к выводу изотермы автоадсорбции компонентов сплава. Подставляя в (7а) формулы (8) и (9), получим

$$\begin{aligned} \Gamma_1\Delta\mu_1 &= \Gamma_1(\mu^\circ_{ads,1} - \mu^\circ_{1(b)}) + \Gamma_1 RT\ln(a_{ads,1}/a_1), \\ \Gamma_2\Delta\mu_2 &= \Gamma_2(\mu^\circ_{ads,2} - \mu^\circ_{2(b)}) + \Gamma_2 RT\ln(a_{ads,2}/a_2). \end{aligned} \quad (12)$$

В случае автоадсорбции атомов на чистом металле принимается, что величина Γ связана с величиной поверхности одного моля металла A (мольная поверхность) соотношением $\Gamma^{-1} = A$ [8]. С другой стороны, избыток поверхностной энергии чистого металла ΔG°_s возникает при переходе атома (А) из объема в адсорбированное состояние на поверхность [5] т.е. $\Delta G^\circ_s = \mu^\circ_{ads} - \mu^\circ_{A(b)}$. Отсюда первый член правой части уравнений (12) равен удельной энергии Гиббса образования поверхности чистого металла $\sigma^\circ_i = G^\circ_{s,i}/A_i$. Теперь используя (7а) и (12), получим уравнение (изотермы) автоад-

сорбции компонентов бинарного твердого раствора

$$\sigma_1^\circ + RT\ln\frac{a_{\text{ads},1}}{a_1} = \sigma_2^\circ + RT\ln\frac{a_{\text{ads},2}}{a_2}. \qquad (13)$$

Уравнение (13) формально совпадает с изотермой Жуховицкого, в которой дается связь между активностями i-го компонента в поверхностном слое $a_{i(s)}$ и в объеме $a_{i(b)}$ бинарного жидкого раствора [1]. На основе (13) можно рассчитать обогащение поверхности бинарного сплава адатомами, если известны величины σ_i°, которые получают путем измерения при данной температуре [9] или расчетом на основе использования значений σ° для жидкого металла [10]. Полученные этими методами величины σ° относятся к усредненному энергетическому состоянию поверхности поликристаллов металлов. Применение (13) для расчета автоадсорбции на отдельных гранях кристаллических сплавов возможно лишь в том случае, если известна величина поверхностной энергии Гиббса образования грани $\Delta G^\circ_{s(hkl)}$ с определенным кристаллографическим индексом hkl (см. ниже). Другая проблема при расчете по (13) – необходимость знания зависимости парциальной энтальпии $\Delta\bar{H}_i$ образования сплава от N_i для отдельных граней монокристалла.

РАСЧЕТ ОБОГАЩЕНИЯ АДАТОМАМИ ГРАНИ МОНОКРИСТАЛЛА НЕИДЕАЛЬНОГО РАСТВОРА МЕТАЛЛОВ

Для физической химии металлов и сплавов наиболее плодотворной оказалась модель разорванных связей атомов, объясняющая возникновение избытка поверхностной энергии [11–13]. При таком подходе Вильямс и Насон [12] сделали попытку определить состав поверхности путем минимизации поверхностной энергии атомов, переходящих из объема на поверхность. Однако в этой работе, как и в других [11, 13], оказалась нерешенной проблема прочности атомных связей в объеме и на поверхности твердого раствора металлов. В [12] брали разность теплот сублимации чистых металлов вместо разности $\Delta\sigma = \sigma_2^\circ - \sigma_1^\circ$ [11], а в другом случае использовали разность поверхностных натяжений жидких металлов [13].

Прочность межатомных связей в объеме кристалла больше, чем на поверхности (в объеме больше число соседей, удерживающих атом), и поэтому возникает вопрос о силах, выталкивающих атомы из объема на поверхность металла и тем самым определяющих самопроизвольный характер автоадсорбции. Эта ее особенность рассматривается вакансионной термодинамической моделью (ВТМ) поверхностного слоя (ПС) металлов. В ее основе известная модель, согласно которой, первоначально совершенный кристалл самопроизвольно обогащается атомными вакансиями за счет возрастания энтропии смешения при образовании твердого раствора атомов и вакансий. Кроме того, ВТМ учитывает механизм Шоттки, согласно которому, образование вакансии в кристалле сопровождается достраиванием поверхности за счет "лишнего" атома. ВТМ детализирует механизм образования адатома на поверхности кристалла чистого металла [5, 8]. Используем этот механизм применительно к образованию адатома на поверхности сплава. Маршрут атома i-го компонента сплава можно определить как его равновесный переход из объема сплава (b) на поверхность в кинк-положение (k), а затем в адсорбированное состояние на определенной грани

$$\text{Me}_i(\text{b}) \longleftrightarrow \text{Me}_i(\text{k}) \longleftrightarrow \text{Me}_i(\text{ads}). \qquad (14)$$

Будем рассматривать образование адатома на поверхности монокристалла бинарного раствора ГЦК-металлов, где координационное число атома равно в объеме $z_\text{b} = 12$, в кинке $z_\text{k} = 6$ и в адсорбированном состоянии $z_\text{ads} = 3$, 4 и 5 для граней с низкими индексами (111), (100) и (110) соответственно. Удобно вначале исключить из рассмотрения влияние энтропийного фактора поверхности $T\Delta S_\text{s}$ и учитывать только изменение внутренней энергии атомов, образующих слой адатомов, $\Delta U_{\text{ads},i}$ (внутренняя энергия автоадсорбции) по методике для чистых ГЦК-металлов [5]

$$\Delta U_{\text{ads},i} = (12-6)\Delta H_{\text{v},i}/6 + (z_\text{ads}-6)\Delta H_{\text{v},i}/6. \qquad (15)$$

Здесь мерой энергии одной разорванной атомной связи является величина $\Delta H_{\text{v},i}/6$, где $\Delta H_{\text{v},i}$ – энтальпия образования вакансии в подрешетке сплава i-го компонента.

Согласно пути атома по маршруту (14) первый член (15) соответствует переходу i-го атома (A) из объема в кинк-положение $\Delta H_{\text{A(k)}}$. Но этот переход сопровождается образованием вакансии в объеме сплава, так что численные значения $\Delta H_{\text{A(k)}}$ и ΔH_v равны для каждого сорта атомов. При этом образование вакансий протекает как самопроизвольный процесс за счет роста энтропии смешения вакансий и атомов, которая компенсирует затраты энергии на образование вакансии $\Delta H_\text{v} > 0$ и, следовательно, на образование атома в кинк-положении $\Delta H_{\text{A(k)}} > 0$. Второй член в (15) показывает, что переход атома согласно (14) в адсорбированное состояние сопровождается уменьшением его энергии, так как $z_\text{ads} < 6$. Для каждого сорта атомов сумма обоих членов в (15) равна

$$\begin{aligned}\Delta U_{\text{ads},1} &= z_\text{ads}\Delta H_{\text{v},1}/6,\\ \Delta U_{\text{ads},2} &= z_\text{ads}\Delta H_{\text{v},2}/6.\end{aligned} \qquad (16)$$

Величины $\Delta U_{\text{ads},1}$ и $\Delta U_{\text{ads},2}$ являются парциальными, а сами уравнения (16) описывают конкурентную автоадсорбцию атомов сорта 1 и 2 в идеальном растворе: преимущество в адсорбции имеют атомы с меньшей величиной $\Delta U_{\text{ads},i}$. В реальном (неидеальном) растворе парциальные величины $\Delta U^*_{\text{ads},1}$ и $\Delta U^*_{\text{ads},2}$ будут зависеть от парциальных величин энтальпии образования сплава для атомов каждого сорта соответственно $\Delta\overline{H}_1$ и $\Delta\overline{H}_2$. При отрицательном отклонении от идеальности $\Delta\overline{H}_i < 0$ реального раствора на разрушение связей между атомами с образованием вакансий потребуется бóльшая энергия $\Delta H^*_{\text{v},i} = \Delta H_{\text{v},i} - \Delta\overline{H}_i$, чем в идеальном растворе. Мерой энергии одной разорванной связи в реальном растворе будет величина $\Delta H^*_{\text{v},1}/6$ вместо $\Delta H_{\text{v},i}/6$. Заменяя $\Delta H_{\text{v},i}/6$ на $\Delta H^*_{\text{v},1}/6$ в (15) и (16), получим выражения для энергии автоадсорбции атомов каждого сорта на грани монокристалла реального раствора

$$\begin{aligned}\Delta U^*_{\text{ads},1} &= z_{\text{ads}}(\Delta H_{\text{v},1}/6) - z_{\text{ads}}(\Delta\overline{H}_1/6),\\ \Delta U^*_{\text{ads},2} &= z_{\text{ads}}(\Delta H_{\text{v},2}/6) - z_{\text{ads}}(\Delta\overline{H}_2/6).\end{aligned} \qquad (17)$$

Здесь $\Delta\overline{H}_1$ и $\Delta\overline{H}_2$ – опытные величины, полученные в виде функции от мольной доли N_1 компонента в сплаве (в частности, если сплав подчиняется теории регулярных растворов [14], то как

$$\Delta\overline{H}_1 = -(1-N_1)^2\Omega, \quad \Delta\overline{H}_2 = -(1-N_2)^2\Omega, \qquad (18)$$

где Ω – избыточная энергия взаимодействия атомов сорта 1 и 2 в твердом растворе).

Очевидно, величина Ω относится к энергии взаимодействия любого атома в объеме с ГЦК-решеткой, где действуют шесть эффективных связей с 12 ближайшими соседями. В то же время число связей адатома с поверхностными атомами определенной грани ограничено величиной $z_{\text{ads}} < 6$. Поэтому величина Ω и, следовательно, $\Delta\overline{H}_{\text{ads},i}$ для адатомов составит лишь долю $z_{\text{ads}}/6$ от объемной величины $\Delta\overline{H}_i$, что позволяет интерпретировать второй член в (17) как

$$\Delta\overline{H}_{\text{ads},i} = z_{\text{ads}}(\Delta\overline{H}_i/6), \qquad (19)$$

где $\Delta\overline{H}_{\text{ads},i}$ – избыточная энтальпия адатомов одного сорта, относящаяся к их взаимодействию с атомами другого сорта в нижележащем ПС сплава.

Теперь применим уравнение (13) для расчета автоадсорбции атомов на отдельных гранях монокристалла реального раствора. Его левая и правая части равна σ_a – удельной величине энергии Гиббса образования грани сплава. Умножив левую часть на A_1, а правую – на A_2, получим выражение для i-го компонента сплава

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{\text{s},1} + RT\ln(\gamma_{\text{ads},1}/\gamma_1) + RT\ln(x_{\text{ads},1}/N_1) &= \sigma_a A_1,\\ \Delta G^\circ_{\text{s},2} + RT\ln(\gamma_{\text{ads},2}/\gamma_2) + RT\ln(x_{\text{ads},2}/N_2) &= \sigma_a A_2.\end{aligned} \qquad (20)$$

Здесь энергии Гиббса $\Delta G^\circ_{s,i} = \sigma^\circ_i A_i$ относится к образованию низкоиндексной грани (hkl) чистого ГЦК-металла с определенной величиной z_{ads} [15]

$$\Delta G^\circ_{\text{s},i} = z_{\text{ads}}\Delta H_{\text{v},i}/6 - T\Delta S^\circ_{\text{s}}, \qquad (21)$$

где $\Delta S^\circ_{\text{s}}$ – избыточная поверхностная энтропия металла, $\Delta S^\circ_{\text{s}} \approx \Delta S^\circ_{\text{m}}$ [5] ($\Delta S^\circ_{\text{m}}$ – энтропия плавления металла). Кроме того, из общего соотношения термодинамики растворов [14] следует, что в (20)

$$RT\ln\gamma_{\text{ads},i} = \Delta\overline{H}_{\text{ads},i} \text{ и } RT\ln\gamma_i = \Delta\overline{H}_i, \qquad (22)$$

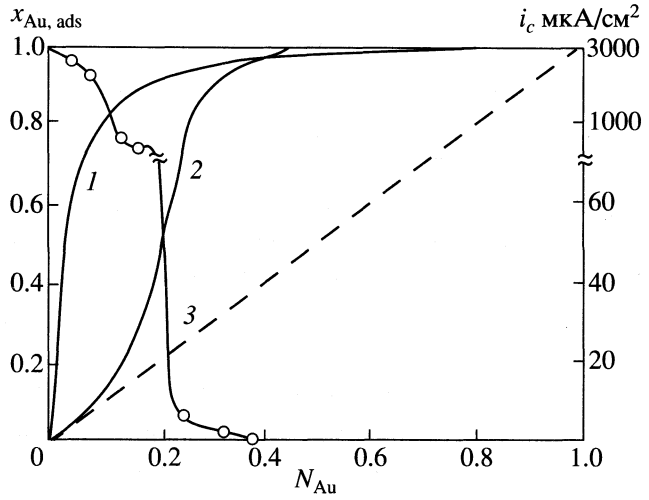
причем согласно (19), величина $\Delta\overline{H}_{\text{ads},i}$ также зависит от индексов (hkl) грани.

Оба уравнения (20) для компонентов сплава можно решить численно относительно $x_{\text{ads},i}$ с учетом различия A_1 и A_2 в правых частях (20) (подобный расчет проведен для модели идеального раствора в [7]). Но можно взять приближение $A_1 = A_2$, что позволяет, используя (19) и (22), получить решение (20) в аналитическом виде

$$\frac{x_{\text{ads},1}}{x_{\text{ads},2}} = \frac{N_1}{N_2}\exp\left(\frac{\Delta G^\circ_{\text{s},2} - \Delta G^\circ_{\text{s},1}}{RT}\right)\times \exp\left[\left(1-\frac{z_{\text{ads}}}{6}\right)\left(\frac{\Delta\overline{H}_1 - \Delta\overline{H}_2}{RT}\right)\right]. \qquad (23)$$

Согласно (7а), эта формула показывает, что конкуренция за место на определенной грани монокристалла двух сортов атомов, обладающих разными энергетическими возможностями, заканчивается установлением соответствующих равновесных концентраций адатомов. Похожие на (23) формулы предложены в разное время авторами [11, 12], но все они относятся к составу ПС сплава. В связи с этим возникает вопрос, как соотносятся между собой величина $x_{\text{ads},i}$ и мольная доля x_i тех же атомов в ПС грани монокристалла сплава. Равенство $x_{\text{ads},i} = x_i$, вытекающее из равенства химических потенциалов компонента в обеих фазах, кажется слишком простым ответом; этот вопрос требует специального изучения.

Другой важный вопрос, касающийся зависимости поверхностной энергии Гиббса сплава $\Delta G_{\text{s,a}} = \sigma_a A_a$ (A_a – мольная поверхность сплава [10]) от его состава, можно решить, используя уравнение (20), в котором правая часть принимается приближенно равной $\Delta G_{\text{s,a}} \approx \sigma_a\overline{A}$, где $\overline{A} = (A_1 + A_2)/2$. Здесь вначале рассчитывается $x_{\text{ads},i}$ по



Зависимости мольной доли адатомов золота $x_{Au,\,ads}$ от его содержания в объеме N_{Au} для сплавов Cu–Au, рассчитанных по модели идеального (*1*) и реального (*2*) твердых растворов, и экспериментальная зависимость скорости коррозии этих сплавов (*3*) от состава в HNO_3 при 358 K [17].

формуле (23), а затем $\Delta G_{s,\,a}$ для любого из компонентов по формуле

$$\Delta G_{s,\,a} = \Delta G^{\circ}_{s,\,i} - (1 - z_{ads}/6)\Delta\overline{H}_i + \\ + RT\ln(x_{ads,\,i}/N_i), \qquad (24)$$

вытекающей из (20) с учетом (19) и (22). И, наконец, рассматривая $\Delta G_{s,\,a}$ как избыточную энергию вакансий в ПС сплава, можно рассчитать концентрацию вакансий $N_{v(s),\,a}$ в ПС сплава [7, 8]

$$N_{v(s),\,a} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{s,\,a}}{RT}\right). \qquad (25)$$

В качестве примера мы произвели расчет $x_{ads,\,i}$, $\Delta G_{s,\,a}$ и $N_{v(s),\,a}$ как функции состава сплавов Cu–Au, образующих непрерывные твердые растворы, для грани (111) при T = 298 K. Исходными данными для расчета чистых металлов по (21) были величины $\Delta H_{v,\,Cu}$ = 1.17 эВ [18] и $\Delta H_{v,\,Au}$ = 0.94 эВ [19], $L_{m,\,Cu}$ = 13.02 и $L_{m,\,Au}$ = 12.81 кДж/моль [20], а также z_{ads} = 3. Расчет дает $\Delta G^{\circ}_{s,\,Cu}$ = 53.5 и $\Delta G^{\circ}_{s,\,Au}$ = = 42.4 кДж/моль. Используя $A_{Cu} = 3.40 \times 10^4$ и $A_{Au} = 4.32 \times 10^4$ м^2/моль как величины, равные обратной величине плотности упаковки атомов грани (111) [21], получили σ°_{Cu} = 1.58 и σ°_{Au} = 0.98 Дж/м^2. Сравнение расчетных величин поверхностной энергии для Cu и Au (как ΔG°_{s}, так и σ°) показывает, что в идеальном растворе этих металлов в качестве поверхностно-активного металла выступает золото. При другом подходе, когда сравниваются теплоты сублимации Cu и Au [9, 12], этим металлом является Cu.

Для расчета параметров поверхности реальных растворов Cu–Au были взяты доступные опытные зависимости $\Delta\overline{H}_{Cu}(N_{Cu})$ и $\Delta\overline{H}_{Au}(N_{Au})$ для T = 800 K [16]. Допуская, что величина $\Delta\overline{H}_i$ слабо зависит от температуры, эти данные использовали для расчетов при T = 358 K (см. ниже). Результаты расчетов по формуле (23) представлены на рисунке в виде зависимостей $x_{ads,\,Au}$ от N_{Au} для модели идеального и реального раствора. Видно, что для обеих моделей и для любого состава сплава его поверхность обогащается адатомами Au, однако, в области $N_{Au} < 0.5$ различие в ходе кривых *1* и *2* довольно велико. Его можно объяснить тем, что опытные зависимости $\Delta\overline{H}_i(N_i)$ находятся в удовлетворительном согласии с формулами (18), из которых следует $\Delta\overline{H}_{Au} - \Delta\overline{H}_{Cu} = -\Omega(1 - 2N_{Au})$. Согласно (23), это приводит к тому, что при N_{Au} = = 0.5 влияние избыточной энергии сплавообразования на $x_{ads,\,Au}$ отсутствует, при $N_{Au} < 0.5$ оно понижает $x_{ads,\,Au}$, а при $N_{Au} > 0.5$ оно повышает $x_{ads,\,Au}$ по сравнению с расчетом по модели идеального раствора.

Результаты расчета (кривые *1* и *2*) сопоставлены с опытной зависимостью (кривая *3*) скорости коррозии i_c сплавов Cu–Au в HNO_3 при T = 358 K [17]. Удовлетворительная корреляция зависимостей $x_{ads,\,Au}(N_{Au})$ и $i_c(N_{Au})$ (в большей степени – для кривых *2* и *3*) указывает, что существует связь между равновесным обогащением поверхности сплавов золотом и скоростью их коррозии. При этом нулевая скорость коррозии сплавов, содержащих более 40–50 ат. % Au, соответствует предельному обогащению адатомами Au в области $x_{ads,\,Au} \approx 1$. В частности, для N_{Au} = 0.5 расчет по (23) дает $x_{ads,\,Au}$ = 0.995. Эта величина почти совпадает с концентрацией $x_{ads,\,Au}$ = 0.95 в первом слое поверхности сплава Cu–Au (N_{Au} = 0.5) по данным ожеанализа [9]. Можно полагать, что полное вытеснение адатомов Cu адатомами Au соответствует образованию нижележащего монослоя атомов чистого или почти чистого Au, обеспечивающего защиту сплавов с $N_{Au} \geq 0.5$ от коррозии.

Условием достижения равновесного обогащения поверхности сплавов золотом является легкость диффузионного обмена атомами Au и Cu между ПС и объемом сплава, что становится возможным только при высокой концентрации вакансий в ПС сплава. Расчет по (24)–(25) для T = 298 K дает $N_{v(s),\,a} \approx 10^{-8}$, однако, эта величина может оказаться недостаточной для ускорения диффузии атомов в ПС сплава. Два фактора могут иметь значение для ее повышения. Первый – повышение температуры – оказывает во много раз большее влияние на концентрацию вакансий в ПС, чем в объеме металла или сплава (как видно из (21), энтальпия образования вакансий в ПС (z_{ads} = 3) в

~2 раза меньше таковой для объема металла). Второй фактор – сильная зависимость скорости диффузии в ПС растворяемого сплава от электродного потенциала [22], которую можно объяснить экспоненциальной зависимостью равновесной концентрации вакансий в ПС и адатомов от потенциала [23].

Коррозия Cu, сплавов Cu–Au как раз попадает под действие этого фактора, если она протекает в концентрированной HNO_3 с большой положительной величиной окислительно-восстановительного потенциала. В данном случае коэффициент диффузии атомов в ПС этих сплавов достигает достаточно большой величины (10^{-14} $см^2/с$ [24]), чтобы обеспечить требуемые термодинамикой глубокие изменения, как в химическом составе поверхности, так и в ее кристаллической структуре. Последнее следует понимать как перестройку исходной поликристаллической структуры в структуру поверхности (111) с минимальной энергией Гиббса для сплавов ГЦК-металлов, что имеет экспериментальное подтверждение в [24] и явилось основанием для приведенного выше расчета обогащения поверхности (111) сплавов Cu–Au золотом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *Жуховицкий А.А.* // Журн. физ. химии. 1944. Т. 18. №№ 5–6. С. 214.
2. *Guggengeim E.A.* // Trans. Faraday Soc. 1945. V. 41. P. 150.
3. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
4. *Shuttleworth R.* // Proc. Roy. Soc. 1950. V. A63. P. 444.
5. *Андреев Ю.Я.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 529.
6. *Андреев Ю.Я., Кутырев А.Е.* // Там же. 2001. Т. 75. № 4. С. 689.
7. *Андреев Ю.Я., Кутырев А.Е.* // Там же. 2000. Т. 74. № 10. С. 1862.
8. *Андреев Ю.Я.* // Там же. 2000. Т. 74. № 5. С. 913.
9. *Overbury S.H., Bertrand P.A., Somorjai G.A.* // Chem. Rev. 1975. V. 75. № 5. P. 547.
10. *Tyson W.R., Miller W.A.* // Surf. Sci. 1977. V. 62. P. 267.
11. *Defay R., Prigogine I., Bellemans A., Everett D.H.* Surface Tension and Adsorption. N.Y.: Willey, 1966.
12. *Williams F.L., Nason D.* // Surf. Sci. 1974. V. 45. P. 377.
13. *Van Santen R.A., Boersma M.A.M.* // J. Catalysis. 1974. V. 34 P. 13.
14. *Вагнер К.* Термодинамика сплавов. Пер. с англ. М.: ГНТИ литературы по черн. и цв. металлургии, 1975.
15. *Андреев Ю.Я.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1724.
16. *Кубашевский О., Олкок К.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982.
17. *Gerischer H., Rickert H.* // Z. Metallkunde 1955. B. 46. H. 9. S. 681,
18. *Simmons R.O., Ballufi R.W.* // Phys. Rev. 1963. V. 129. P. 1533.
19. *Simmons R.O., Ballufi R.W.* // Ibid. 1962. V. 125. P. 862.
20. *Смитлз К.Дж.* Металлы. Справ. изд. М.: Металлургия, 1980.
21. *Робертс М., Макки Ч.* Химия поверхности раздела металл – газ. М.: Мир, 1981.
22. *Вязовикина Н.В., Маршаков И.К.* // Защита металлов. 1979. Т. 15. С. 656.
23. *Andreev Yu.Ya.* // Electrochim. Acta. 1998. V. 43. P. 2627.
24. *Pickering H., Wagner G.* // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. P. 698.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 344–349

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО УДЕРЖИВАНИЯ ПО ТОПОЛОГИИ МОЛЕКУЛ

© 2002 г. А. М. Долгоносов

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

Поступила в редакцию 04.09.2000 г.

Развит метод априорного расчета констант Генри и хроматографических индексов удерживания для молекул углеводородов с учетом их строения, определяемого матрицей длин межатомных маршрутов. Рассмотрены особенности сорбции разветвленных и циклических алканов на сорбентах, применяемых в хроматографии в качестве жидких неподвижных фаз. Показано, что адсорбция циклических молекул сопровождается ограничением их свободы движения, связанным с нанизыванием циклов на выступы поверхности шероховатого адсорбента. Получено согласие результатов априорных расчетов (с точностью ~3%) с данными хроматографических экспериментов по широкому кругу алкилзамещенных циклоалканов. Теоретически предсказаны неизвестные значения индексов удерживания для некоторых из них.

Цель настоящей работы – теоретический вывод связи характеристик адсорбции молекул углеводородов с особенностями их топологического строения.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В работах [1–4] предложен способ расчета константы Генри (K_i, где i – индекс молекулы) широкого класса молекул на однородной плоской поверхности. Уравнение для константы Генри выводится согласно статистической механике путем интегрирования функции распределения адсорбированных молекул по углам и координатам. Распределение по нормальной к поверхности адсорбента координате имеет характер очень узкого пика, кроме того, угол между главным сечением молекулы и адсорбентом функционально связан с этой координатой молекулы, все это позволяет использовать при интегрировании метод перевала. Получается простое выражение [1]:

$$K_i = \frac{A\rho_i(\exp X_i - 1)}{X_i^{1/2}} \approx \frac{A\rho_i \exp X_i}{X_i^{1/2}} \qquad (1)$$

(член с экспонентой гораздо больше единицы). В этом выражении

$$X_i = -\frac{\Delta u_i}{RT} = -\frac{U_i + T\Delta C_i}{RT}, \qquad (2)$$

$$U_i = Q_i U_0, \qquad (3)$$

$$\Delta C_i = R(Q_i - k_i)/2. \qquad (4)$$

(Выражение (4) получено из закона равнораспределения с учетом того, что адсорбированная молекула лишена части поступательных и вращательных свобод, а взамен нормальных к поверхности поступательных приобретает то же количество колебательных степеней свободы.)

$$\rho_i = 1/2 + (\pi Q_i)^{1/2}/2F_i, \qquad (5)$$

где A – константа, пропорциональна ван-дер-ваальсову размеру атомов адсорбента; для углеродных (углеводородных) адсорбентов $A = 0.336\pi^{1/2}/6$ нм = $= 1.00 \times 10^{-4}$ мкм; R – газовая постоянная; T – температура; Δu_i – изменение полярной внутренней энергии при адсорбции; U_i – потенциальная энергия моля адсорбата в точке равновесия; ΔC_i – изменение молярной теплоемкости при постоянном объеме при адсорбции; U_0 – молярная потенциальная энергия системы, выбранной в качестве стандартной (для равновесного взаимодействия атома C(sp^3) с поверхностью графита U_0/R = $= -877$ K, а для взаимодействия с поверхностью сквалана и многих других углеводородных адсорбентов $U_0/R = -676$ K); Q_i – характеристика межмолекулярного взаимодействия, *обобщенный заряд* молекулы [1–3]; k_i – *число* поступательных и вращательных *степеней свободы* движения молекулы, запрещенных в адсорбированном состоянии (за исключением движения перпендикулярно адсорбенту, ограничение которого учтено в первом члене формулы (4) [1]); краткое название k_i – "показатель несвободы"; ρ_i – безразмерное равновесное расстояние между адсорбированной молекулой и плоскостью атомов адсорбента; F_i – *стерический фактор* молекулы [2, 4] – функция среднего угла наклона молекулы к адсорбенту.

Расчет обобщенного заряда адсорбата общего типа – нежесткой молекулы с делокализован-

ными π-электронами (ДПЭ) производится по формуле [2, 3]:

$$Q_i = \sum_k (V_k/4)^{3/4} + \left(\sum_k 1.41\pi_{dk}/4 \right)^{3/4}, \qquad (6)$$

где k – индекс жесткого фрагмента, по которому производится суммирование, $\sum \pi_{dk}$ – число ДПЭ в молекуле, образующих жесткую группу. Из вывода правила подсчета ДПЭ [2, 3] следует, что молекула (жесткая или нежесткая) может содержать только одну жесткую группу ДПЭ. Электронный "объем" жесткого фрагмента определяется по формуле (индекс k опущен):

$$V = 2(n_s - s_1) + 4.82(n_d - s_2) + \\ + 7.64(n_t - s_3) - 1.41\pi_d, \qquad (7)$$

где n_s, n_d и n_t – число простых, двойных и тройных связей фрагмента соответственно; π_d – число ДПЭ фрагмента, входящих в жесткую группу, s_l – число заслоненных от адсорбента атомов, связанных с заслоняющими атомами простыми, двойными и тройными связями соответственно для l = = 1, 2, 3. Числа s_l определяются из правил, сформулированных в [2, 3]. В частности, расстояние заслоненного атома водорода адсорбированной молекулы от адсорбента должно превышать ван-дер-ваальсов диаметр атома углерода. Примерами заслоненных атомов могут служить атом водорода у трехзамещенного углерода молекулы изобутана, $s_1 = 1$; атомы водорода одного из метилов молекулы неопентана, $s_1 = 3$.

Расчет стерического фактора молекулы. Процесс проявления (или детекции) структуры молекулы при ее взаимодействии с адсорбентом известен по факту адсорбционного хроматографического разделения молекул с различной структурой. При описании этого процесса мы используем "постулат формы" [2, 4, 5]: *каждая точка выпуклой части ван-дер-ваальсовой поверхности молекулы с равной вероятностью соударяется с плоским адсорбентом.* В основе вывода выражения для стерического фактора жесткой ломаной в [4] лежит тот факт, что корреляции движения атомов экспоненциально убывают с длиной цепи, связывающей атомы (подробнее см. [6]). Набор корреляций для каждого атома можно представить в виде вектора, компоненты которого – функция от длины цепочек связей (или *маршрутов*) между этим атомом и каждым из остальных атомов молекулы.

Для всей молекулы набор таких векторов-строк образует матрицу – функцию от *матрицы длин маршрутов между атомами.* Очевидно, свойства последней и определяют возможности обсуждаемого процесса детекции структуры молекулы, что подробно рассмотрено в [5] при описании стерического фактора разветвленных молекул. Матрица длин межатомных маршрутов однозначно характеризует любые структурные изомеры, представляемые деревьями. Количество информации о структуре молекул, отображаемое такой матрицей, коррелирует с адсорбционными свойствами молекул. Так, если последовательно сталкивающиеся с адсорбентом атомы молекулы связаны коротким маршрутом, то отталкивающий импульс, приобретаемый первым из них, в среднем меньше, чем в случае длинного маршрута между ними. Следовательно, *случаи последовательного столкновения с адсорбентом атомов, связанных короткими маршрутами, соответствуют большей адсорбции, чем случаи с длинными межатомными маршрутами.*

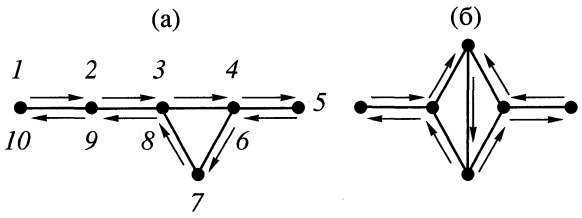


Схема построения ориентированного графа для молекулы 1-метил-2-этилциклопропана (а) и граф, содержащий смежные циклы (б).

Взяв большую выборку столкновений молекулы, состоящей из n атомов, с адсорбентом, получим $n - 1$ групп, различающихся корреляцией последовательно сталкивающихся с адсорбентом атомов: группа 1 – для межатомного маршрута длиной в одну связь, группа 2 – в две связи, ..., группа k – в k связей ($1 \le k \le n - 1$). Если все атомы принадлежат к выпуклой поверхности молекулы, то согласно приведенному выше постулату, частота встречи группы k равна количеству (a_k) элементов величиной k треугольной матрицы межатомных расстояний [5]. Для линейных n-звенных молекул получим

$$\{a_k\} = \{n - 1, n - 2, \ldots, 2, 1\} \equiv \{n - k\}.$$

Для молекулы 3-этилпентана, например, имеем $\{a_k\} = \{6, 6, 6, 3, 0, 0\}$. Обратим внимание на то, что среди чисел $\{a_k\}$ для разветвленной молекулы обязательно есть нули. Их число s_0 (в примере s_0 = = 2) равно количеству звеньев, перенесенных из цепи линейного изомера в ответвления.

Для того, чтобы перейти к описанию адсорбции молекулярных структур, содержащих циклы, рассмотрим их в виде ориентированных графов. Каждое ребро такого графа имеет внешний обвод слева по ходу движения (рисунок). Выбор правил обхода произволен. Соблюдение правил обхода имеет смысл только в рамках рассмотрения отдельного графа. Маршруты между вершинами не должны проводиться против стрелок и

содержать циклы. Производится подсчет разных маршрутов единичной, двойной и т.д. длины и составляется вектор, содержащий в качестве первой компоненты число единичных маршрутов, второй – двойных и т.д. Очевидно, что для такой методики "оцифровки" графа нумерация вершин не имеет значения. Нетрудно увидеть, что для деревьев получается вектор $\{b_k\}$, вдвое больший, чем $\{a_k\}$, т.е. вся топологическая информация при переходе от предыдущей методики составления матрицы межатомных расстояний к новой методике сохраняется. В отличие от старой новая методика позволяет однозначно описывать более широкое множество графов, в том числе циклические. Вектор $\{b_k\}$ для графа *а*, изображенного на рисунке, равен $\{b_k\} = \{9, 9, 7, 4, 1\}$. Сумма компонент вектора для циклических графов, как и для ациклических, равна $\sum_k b_k = n(n-1)$. Исключение из этого правила представляют некоторые полициклические графы, например, граф (б) на рисунке. Вектор $\{b_k\}$ для этого графа равен {9, 10, 6, 4, 2}, сумма компонент которого равна 31 вместо $6 \times 5 = 30$. Топология таких графов описывается более общей методикой, которая будет дана в последующих публикациях.

Для того, чтобы использовать выражения для стерического фактора, полученные в работе [5], представим вектор **b** как обобщение вектора **a** на циклические молекулы, т.е. $\mathbf{a} \in \mathbf{b}/2$, а вместо факториалов применим гамма-функцию Эйлера от увеличенного на единицу аргумента:

$$\ln F_i = \frac{\ln(2N!) - N\ln(n-1) - \sum \ln\Gamma(b_k/2+1)}{n+2} + \\ + \frac{\ln 2}{4}\left[s_0 - \frac{(n-4)(n-16)}{54}\right], \quad (8)$$

где $N = n(n-1)/2$. Формула (8) проверена в [5] для линейных и разветвленных алканов. Прямыми расчетами для вектора $\{n, n, \ldots, n\}$ можно показать, что для незамещенных циклических молекул имеет место приближенное равенство:

$$\frac{4}{\ln 2}\ln F_{\text{цикл}} \approx \frac{n}{2}$$

в отличие от выражения для линейных молекул (вектор $\{2n-2, 2n-4, \ldots, 2\}$):

$$\frac{4}{\ln 2}\ln F_{\text{лин}} = n - 2. \quad (9)$$

Этот факт используется в модели жестких ломаных [2, 4], где из свойств циклических макромолекул (рассмотренных в [6]) был сделан вывод о том, что им эквивалентны (по величине стерического фактора) линейные молекулы с вдвое меньшим числом изломов. Итак, формула (8) верна не только для линейных и разветвленных алканов, но и подтверждается ранее проведенными исследованиями по адсорбции на однородной плоской поверхности циклических молекул. Приняв выражение (9) как точное, можно исключить последний член в формуле (8), введенный в качестве поправки. Тогда выражение для стерического фактора примет более строгий вид:

$$\ln F = \sum_{k=1}^{n-1}[\ln k! - \ln\Gamma(b_k/2+1)]/(n+2) + \\ + \frac{(s_0 - n + 2)\ln 2}{4}. \quad (8')$$

Особенности адсорбции на шероховатых поверхностях. Условием учета того или иного маршрута в формуле (8') является возможность касания его концевыми атомами поверхности адсорбента, т.е. стерический фактор молекулы, вообще говоря, будет разным в зависимости от того адсорбирована она на плоском или на "шероховатом" адсорбентах. Определим "идеально шероховатый" адсорбент как адсорбент, который одинаково легко может соприкасаться с любым атомом молекулы. Такими адсорбентами в определенной степени являются неподвижные фазы, применяемые в газожидкостной хроматографии, поскольку абсорбционное взаимодействие молекул сорбата с более крупными молекулами жидкой фазы при ничтожно малых количествах первого сводится к адсорбции на сильно развитой поверхности, поры которой образованы многочисленными неплотностями и дефектами укладки крупных молекул жидкости.

Так как плоский адсорбент не "чувствует" атомы, лежащие на вогнутой поверхности молекулы, при адсорбции на плоском адсорбенте стерические факторы многих изомеров одинаковы. В случае же адсорбции *на идеально шероховатом адсорбенте*, согласно формуле (8'), *структурные различия изомеров проявляются сильнее всего*. Очевидно, свойства реальных адсорбентов лежат между указанными идеализациями: изгибы поверхности мелких молекул могут быть "не замечены" с помощью более крупных элементов шероховатых адсорбентов и наоборот – длина выступов шероховатых адсорбентов может оказаться не достаточной для детекции внутренних участков крупных молекул.

Особенно интересен случай адсорбции на шероховатых поверхностях циклических молекул – ввиду *ограничения свободы движения, возникающего при нанизывании кольца на выступ поверхности адсорбента*. Такими выступами могут быть атомы водорода, ван-дер-ваальсовские границы которых для связи С–Н выходят за контуры соответствующих атомов углерода как сегмент шара радиусом 1.1–1.2 Å и высотой 0.5–0.6 Å. Геометрическая ситуация для адсорбированной мо-

лекулы произвольной формы и плоской поверхности адсорбента имеет различия только по ("вертикальной") оси, перпендикулярной плоскости. Вывод об отсутствии геометрических особенностей описания можно сделать и для неплоских, шероховатых поверхностей при условии, что молекулы не испытывают ограничения своему продольному перемещению со стороны выступов, что справедливо для любых ациклических молекул при достаточно высоких температурах. Для таких случаев величина $k_i = 0$. Однако в случае циклической молекулы, когда размер цикла сопоставим с размером выступа, возникает ограничение для приповерхностного движения молекулы: цикл не может пересечь поверхность выступа. Этот достаточно очевидный, но весьма важный тезис в литературе не встречается и, по-видимому, формулируется здесь *впервые*.

Возможны два варианта ограничения приповерхностного движения циклической молекулы:

1) когда ограничено движение вдоль "горизонтальных" осей, и нет ограничений для вращательных степеней свободы; в это случае величина $k_i = 2$;

2) когда ограничено и движение вдоль "горизонтальных" осей, и вращение вокруг них; в этом случае величина $k_i = 4$.

Рассматривая статистические аспекты поведения циклической молекулы вблизи поверхности с выступами, плотность которых v, заметим, что приращение вероятности надевания цикла на выступ (dw) с ростом проекции площади цикла ($d\sigma$) тем больше, чем больше незанятых выступов:

$$dw/d\sigma = (1-w)v \longrightarrow w = 1 - \exp(-v\sigma).$$

Произведение в показателе экспоненты легко можно оценить. На длину С–С-связи (а) в насыщенном углеводороде приходится два атома водорода, что в пересчете на площадь поверхности конденсированной углеводородной фазы означает $v \approx 2/a^2$. Величину σ оценим как площадь правильного n_C-угольника:

$$\sigma \approx a^2 n_C/4\,\mathrm{tg}\,\pi/n_C \approx a^2 n_C^2/4\pi.$$

Тогда

$$v\sigma \approx n_C^2/2\pi, \quad w \approx 1 - \exp(-n_C^2/2\pi).$$

Для полициклической молекулы, содержащей r циклов, найдем

$$w \approx 1 - \exp\left(-\frac{1}{2\pi}\sum_{m\neq m'} n_{Cm}^2 |\cos\alpha_m|\right), \qquad (10)$$

где n_{Cm} – число атомов в m-м цикле, расположенном под углом α_m к адсорбенту; m' – заслоненные циклы. Полное число атомов в циклах равно

$$\sum_{m=1}^{r} n_{Cm} \equiv n_C = 2(n-1+r) - b_1, \qquad (11)$$

где b_1 – первая компонента вектора длин межатомных маршрутов.

Когда цикл надет на выступ, вступает в действие фактор, связанный с ограничением числа степеней свободы движения циклической молекулы. Очевидно, что степень влияния выступа на движение адсорбированной циклической молекулы зависит от соотношения их размеров: чем больше размер цикла, тем сильнее он надевается на выступ, т.е. тем сильнее такое влияние. С другой стороны, движение атомов ациклической части молекулы не испытывает ограничения со стороны выступов, и от таких атомов на атомы цикла передаются импульсы и моменты импульса, снимающие цикл с выступа. Часть молекул (x) из попавших циклом на выступ имеет ограничение только по двум поступательным степеням свободы, а другая часть ($1-x$) – еще и по двум вращательным степеням. Прирост доли молекул во втором состоянии пропорционален приросту числа атомов в цикле (т.е. увеличению размера цикла) и доле молекул в первом состоянии, а прирост доли молекул в первом состоянии – приросту числа атомов вне цикла и доле молекул во втором состоянии. Этот процесс непротиворечиво описывает следующее дифференциальное уравнение:

$$dx/dz_1 = -c_1 x(1-x), \qquad (12)$$

решение которого имеет вид

$$\ln x - \ln(1-x) = -c_1 z_1 + c_2, \quad c_2 = \mathrm{const} > 0, \qquad (13)$$

где $z_1 \equiv n_C - n_R = 3n - 2b_1 + 4(r-1)$, n_R – число атомов вне циклов. Отметим, что отношение c_2/c_1 равно числу звеньев в минимальном цикле, полностью надевающемся на выступ. Нижнюю границу этого числа можно найти, если учесть, что в ван-дер-ваальсовом теле молекулы углеводорода появляется отверстие лишь начиная с шестизвенного цикла ($c_2/c_1 \geq 6$). Значение c_1 оценим из (12) при $x = 1/2$, полагая что приращению $z_1 \approx 6$ (масштаб этой величины следует из (13)) соответствует приращение $x \approx 1$. Отсюда $c_1 = 2/3$. Следуя сделанным оценкам, в результате усреднения состояний получим

$$k_i = 2\left[1 - \exp\left(-\frac{1}{2\pi}\sum_m n_{Cmi}^2 |\cos\alpha_m|\right)\right] \times \left[1 + \frac{1}{1+\exp(4-2z_{1i}/3)}\right], \qquad (14)$$

Таблица 1. Результаты расчетов в сравнение рассчитанных ($I_р$) с экспериментальными значениями ($I_э$) индексов Ковача для адсорбции циклоалканов на сквалане [7]

Молекула	$\{b_k\}$	s_1	T, K	$k_i/2(14)$	K_i, мкм	$I_р$	$I_э$
Бутан	6,4,2	0	333	0	0.059	400	400
Пентан	8,6,4,2	0	333	0	0.197	500	500
Гексан	10,8,6,4,2	0	333	0	0.629	600	600
Гептан	12,10,8,6,4,2	0	333	0	1.93	700	700
Октан	14,12,10,8,6,4,2	0	333	0	5.73	800	800
Этилциклопропан	7,7,4,2	1	333	0.79	0.205	502	512
н-Пропилциклопропан	9,9,6,4,2	1	333	0.78	0.392	610	615
изо-Пропилциклопропан	9,11,6,4,0	2	333	0.78	0.411	580	575
1,1-диметилциклопропан	7,9,4,0	3	333	0.79	0.104	444	459
1,2-диэтилциклопропан	11,11,9,7,3,1	2	333	0.77	1.67	687	695
1,1,2,2-тетраметилциклопропан	11,15,12,4,0,0	2	333	0	0.94	635	621
		6		0.77	0.50	580	
Циклопентан	5,5,5,5	0	333	1.31	0.432	567	569
Метилциклопентан	7,7,7,7,2	1	333	1.19	0.925	634	629
Этилциклопентан	9,9,9,9,4,2	1	333	1.10	2.75	733	736
1,1-Диметилциклопентан	9,11,9,9,3,0	3	333	1.10	1.39	670	675
1,2-Диметилциклопентан, *цис*	9,9,10,9,4,1	2	333	1.10	2.13	709	723
1,2-Диметилциклопентан, *транс*	9,9,10,9,4,1	3	333	1.10	1.53	679	691
н-Пропилциклопентан	11,11,11,11,6,4,2	1	333	1.05	8.04	832	832
н-Бутилциклопентан	13,13,13,13,8,6,4,2	1	333	1.02	23.3	933	930
1-Метил-1-н-пропилциклопентан	13,15,15,15,8,4,2,0	3	333	1.02	15.4	894	884
Циклогексан	6,6,6,6,6	0	343	1.50	1.18	686	667
Метилциклогексан	8,8,8,8,8,2	1	343	1.33	2.35	751	731
Этилциклогексан	10,10,10,10,10,4,2	1	343	1.20	6.29	846	840
1,1-Диметилциклогексан	10,12,10,10,10,4,0	3	343	1.20	3.44	787	793
н-Бутилциклогексан	14,14,14,14,14,8,6,4,2	1	353	1.06	30.2	1044	1029
Циклогептан	7,7,7,7,7,7	0	353	1.66	2.85	803	804
Метилциклогептан	9,9,9,9,9,9,2	1	353	1.50	5.51	869	869
Этилциклогептан	11,11,11,11,11,11,4,2	1	373	1.34	6.94	969	973
Циклооктан	8,8,8,8,8,8,8	0	353	1.79	8.46	913	925
Метилциклооктан	10,10,10,10,10,10,10,2	1	393	1.66	4.69	1001	999
Циклононан	9,9,9,9,9,9,9,9	0	393	1.88	6.31	1035	1049
Циклодекан	10,10,10,10,10,10,10,10,10,	0	393	1.94	14.7	1136	1147
Циклоундекан	11,11,11,11,11,11,11,11,11,11	0	393	1.97	32.7	1232	1235
Циклододекан	12,12,12,12,12,12,12,12,12,12,12	0	393	1.98	70.9	1327	1326
Метилциклододекан	14,14,14,14,14,14,14,14,14,14,14,2	1	393	1.97	146	1416	1379

а для частного случая моноциклических молекул найдем

$$k_i = 2\left[1 - \exp\left(-\frac{(2n_i - b_{1i})^2}{2\pi}\right)\right] \times \times \left[1 + \frac{1}{1 + \exp(4 - 2n_i + 4b_{1i}/3)}\right]. \quad (14')$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Индексы Ковача определяются как

$$I = 100\left(m + \ln\frac{K_i}{K_m}/\ln\frac{K_{m+1}}{K_m}\right),$$

где m – индекс н-алкана, содержащего m атомов углерода, I – индекс Ковача i-й молекулы углево-

Таблица 2. Теоретическое предсказание значений индексов Ковача (I) для адсорбции некоторых циклоалканов на идеально шероховатом парафиновом адсорбенте

Молекула	$\{b_k\}$	s_1	T, K	$k_i/2(14)$	K_i, мкм	I
Циклопропан	3,3	0	298	0.85	0.048	319
Метилциклопропан	5,5,2	1	298	0.81	0.132	390
Циклобутан	4,4,4	0	298	1.11	0.257	439
Метилциклобутан	6,6,6,2	1	298	1.03	0.655	509
Этилциклобутан	8,8,8,4,2	1	298	0.98	2.45	611
Циклотетрадекан	14,14,14,14,14,14,14,14,14,14,14,14,14,14	0	493	2.00	11.8	1550
Метилциклотетрадекан	16,16,16,16,16,16,16,16,1616,16,16,16,2	1	493	1.99	21.9	1652
Циклопентадекан	15,15,15,15,15,15,15,15,15,15,15,15,15,15	0	493	2.00	20.3	1639
Циклогексадекан	16,16,16,16,16,16,16,16,16,16,16,16,16,16,	0	493	2.00	34.7	1728

дорода, значение константы Генри которой попадает в интервал между реперными константами $K_m \le K_i \le K_{m+1}$.

В табл. 1 приведены результаты расчета показателя несвободы, константы Генри и индекса Ковача для широкого круга алкилзамещенных циклических углеводородов для адсорбции на идеально шероховатом предельном углеводородном адсорбенте. В качестве данных для расчета подставлены числа атомов углерода и водорода, число циклов в молекуле, вектор длин межатомных маршрутов, число заслоненных атомов водорода, температура, а также константы, указанные в начале статьи (A и U_0). Значения первых четырех типов параметров без труда определяются по структурной формуле молекулы. Число заслоненных атомов водорода соответствует числу метиновых атомов водорода, направленных "вверх", или утроенному числу пар алкилов при четвертичных углеродах.

Интересны и очень наглядны конкурирующие варианты, как, например, при рассмотрении молекулы 1,1,2,2-тетраметилциклопропана. Верхняя строчка соответствует варианту, когда молекула "стоит" на четырех метилах: цикл не касается адсорбента, показатель несвободы равен нулю, заслонены два водорода третьего углерода цикла. Нижняя строчка соответствует варианту, когда цикл лежит на поверхности, а два метила с шестью заслоненными водородами подняты над поверхностью. Константы Генри, которым пропорциональна функция распределения, различаются для этих вариантов почти вдвое, т.е. среднее значение индекса Ковача делит отрезок между двумя вариантами примерно в "золотом" отношении (617), что соответствует экспериментальному значению (621). В табл. 1 использован обширный экспериментальный материал из справочника [7] (для сквалана). Хорошее соответствие расчетных и экспериментальных значений (расхождение менее 3%) позволяет рассмотреть возможность определения неизвестных характеристик *расчетным путем*.

В табл. 2 даны результаты теоретического предсказания не приведенных в справочнике значений индексов удерживания ряда циклоалканов на идеально шероховатом парафиновом адсорбенте (из реальных адсорбентов подходящими являются сквалан, апиезон и т.п.).

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32771).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Долгоносов А.М.* // Докл. АН. 1994. Т. 3387 № 6. С. 39.
2. *Dolgonosov A.M.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 24. P. 4715.
3. *Долгоносов А.М.* // Докл. АН. 1998. Т. 358. № 3. С. 355.
4. *Долгоносов А.М.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 101.
5. *Долгоносов А.М.* // Там же. 1998. Т. 72. № 7. С. 1281.
6. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 344 с.
7. *Богословский Ю.Н., Анваер Б.И., Вигдергауз М.С.* Хроматографические постоянные в газовой хроматографии. Углеводороды и кислородсодержащие соединения. Справочник / Госстандарт. ГСССД. М.: Изд-во стандартов, 1978. 192 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 350–351

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

МЕТОД ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ И РАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНН

© 2002 г. В. П. Чижков, Н. В. Стерхов

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 21.06.2001 г.

Метод оценки эффективности и разделительной способности противоточных разделительных колонн, при котором колонна может быть представлена рядом ступеней, распространен на область проявительной циркуляционной хроматографии. Предложен способ определения числа теоретических ступеней разделения N из хроматографических данных. Дана интерпретация полезных свойств установленной связи между числом N, разрешением R_s и коэффициентом разделения α.

Оценку хроматографических колонн, предназначенных для осуществления традиционных вариантов хроматографии, проводят с использованием нескольких параметров [1]. Самый распространенный из них – это число теоретических тарелок n, определяемое в [1, 2] из уравнений

$$n = (t_R/\sigma)^2 = 1/RSV,$$

где RSV – квадрат относительного стандартного отклонения. Предложен целый ряд выражений для определения числа n [1, 2], одно из них [3]:

$$n = 16(t_R/t_\omega)^2.$$

Здесь t_R – время удерживания, t_ω – ширина пика на хроматограмме (см. рисунок). Об эффективности колонн судят [3] на основании высоты, эквивалентной теоретической тарелке, (ВЭТТ), которая дается соотношением

$$H = L/n,$$

где L – длина колонны. Параметры n и H являются характеристиками размывания хроматографических зон [2, 4–6] и не имеют отношения (по данным [4–6]) к применяемым, например, в ректификации [7–9].

Другим распространенным параметром, определяемым по основным экспериментальным данным, является число эффективных тарелок $n_{эф}$ (или "острота разделения" [10]), которое рассчитывают в [1] по уравнению

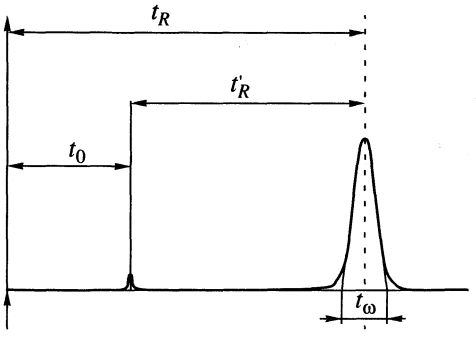
$$n_{эф} = 16(t'_R/t_\omega)^2 = (L/H)[k/(1+k)]^2,$$

где $t'_R = t_R - t_0$ (см. рисунок) и фактор удерживания $k = t'_R/t_0$. Здесь t_0 – время удерживания несорбирующегося вещества или мертвое время колонны. Многие фирмы характеризуют производимые ими колонны величинами n и $n_{эф}$.

Одна из наиболее сложных задач хроматографии – тонкое разделение. В [11] под тонким подразумевают разделение компонентов бинарных смесей, для которых характерны значения коэффициента α, близкие к единице. Число $n_{эф}$ в отличие от n оказывается на практике [12] более удобной характеристикой при оценке разделительной способности колонн в условиях традиционного осуществления хроматографического процесса тонкого разделения. Разрешение R_s двух пиков с близкими временами удерживания определяют в [12] из формулы

$$R_s = n_{эф}^{1/2}(\alpha - 1)/4.$$

Полезное свойство приведенного уравнения заключается в том, что с его помощью, зная величину α, можно выбрать колонну, необходимую для получения удовлетворительного разрешения пиков. Если, например, для двух соединений коэффициент $\alpha = 1.013$, то эти соединения по данным [12] можно разделить на колонне с 10^5 эффективных тарелок, а если $\alpha = 1.004$, то потребуется уже 10^6 эффективных тарелок.



Величины, используемые для определения параметров n, $n_{эф}$ и N.

Нерациональное применение сорбента в обычной хроматографии приводит к выводу о целесообразности его многократного использования в ходе разделения порций бинарной смеси с удалением концевых участков хроматографической полосы. Эта идея, впервые предложенная в [13, 14], оказалась плодотворной и привела к развитию циркуляционной хроматографии [2, 4, 9]. В методе высокоэффективной проявительной циркуляционной хроматографии [15, 16], обеспечивающем разделение соединений с $\alpha \geq 1.0049$ [16–19], необходимое для разделения число теоретических тарелок определяют из уравнения [15, 17]

$$n = L_0/H = \frac{16\gamma_0 R_s(R_s+1)}{\alpha-1}\frac{1+k}{k},$$

где L_0 – длина колонн циркуляционных систем [2, 15], $\gamma_0 = 1.66$, 1.5 и 1.2 при $R_s = 0.5$, 1.0 и 1.5 соответственно. Одновременно с учетом связи между n и $n_{эф}$ имеем

$$n_{эф} = \frac{16\gamma_0 R_s(R_s+1)}{\alpha-1}\frac{k}{1+k}.$$

Как видно величины n и $n_{эф}$ в приведенных уравнениях являются функциями k, и для оценки разделительной способности колонн необходимо знать, при каком значении k вычислены n и $n_{эф}$.

В общей теории разделения [11, 20 21] существует вариант анализа работы противоточных разделительных колонн, при котором колонка может быть представлена рядом ступеней [9, 22]. В [21, 22] этот вариант был распространен на область хроматографии с использованием принципа движущегося противоточного каскада [9, 20] и введено понятие высоты эквивалентной теоретической ступени (ВЭТС) разделения (H'). Для процесса тонкого разделения ($\alpha - 1 \ll 1$) установлена [17, 20–22] связь

$$H' = H(1+k)/2k$$

или

$$N = n2k/(1+k),$$

где

$$N = L_0/H' = \frac{32\gamma_0 R_s(R_s+1)}{\alpha-1} = \frac{2\ln q}{\alpha-1}.$$

Здесь q – степень разделения [11, 20–22], достигаемая на концевых участках хроматографической полосы.

Полезные свойства полученных уравнений представляются нам вполне очевидными. Если производимые колонны характеризовать числом N, тогда ВЭТС хроматографических колонн можно сравнить с ВЭТС существующих противоточных разделительных колонн [22], а, зная величину α, можно подобрать колонны, необходимые для достижения необходимой степени разделения и достаточного разрешения зон при циркуляционной хроматографии. Полагая, например, $\alpha = 1.0049$ и $R_s = 1$, получим $N = 32 \times 1.5 \times 2/0.0049 \cong 2 \times 10^4$. Колонны с числом $N = 2 \times 10^4$ могут обеспечить вполне удовлетворительное разделение смесей с $\alpha \geq 1.0049$ [2, 15]. Из хроматографических данных (см. рисунок) число N легко рассчитать с помощью уравнений

$$N = 16\left(\frac{t_R}{t_\omega}\right)^2\frac{2k}{1+k} = 16\frac{2t_R t'_R}{t_\omega^2} = 5.54\frac{2t_R t'_R}{t_{\omega,0.5}^2},$$

где $t_{\omega,0.5}$ – ширина пика, измеренная на половине его высоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по газовой хроматографии. М.: Мир, 1988. Т. 1. С. 48–63.
2. Препаративная жидкостная хроматография. М.: Мир, 1990. С. 22–23, 105 и 116.
3. *Петерс Д., Хейес Дж., Хифтье Г.* Химическое разделение и измерение. М.: Химия, 1978. Т. 2. С. 333 и 531.
4. *Жуховицкий А.А.* // М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 5–12, 114–115.
5. *Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М.* Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962. С. 37.
6. *Айвазов Б.В.* Основы газовой хроматографии. М.: Высш. школа, 1977. С. 35.
7. *Кафаров В.В.* Основы массопередачи. М.: Высш. школа, 1972. С. 235.
8. *Девятых Г.Г., Еллиев Ю.Е.* Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981. С. 86–90.
9. *Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г.* Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. М.: Энергоатомиздат, 1982. С. 18, 59, 150.
10. *Purnell J.H.* // Nature (L.). 1959. V. 184. P. 2009.
11. *Розен А.М.* Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. С. 231.
12. Введение в микромасштабную высокоэффективную жидкостную хроматографию. М.: Мир, 1991. С. 55.
13. *Spedding F., Powell J., Svec H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 6125.
14. *Martin A.J.P.* // Gas Chromatogr. N. Y.: Acad. Press, 1958. P. 237.
15. *Чижков В.П., Варивончик Н.Э.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 67. № 5. С. 1042.
16. *Chizhkov V.P., Sinitsina L.A.* // J. Chromatogr. 1975. V. 104. P. 237.
17. *Chizhkov V.P., Yushina G.A., Sinitsina L.A., Rudenko B.A.* // Ibid. 1976. V. 120. P. 35.
18. *Стерхов Н.В., Чижков В.П.* // Завод. лаб. 1991. Т. 57. № 1. С. 1.
19. *Забокрицкий М.П., Ландау В.В., Чижков В.П.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 8. С. 2175.
20. *Чижков В.П.* // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 161.
21. *Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П. и др.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729.
22. *Чижков В.П., Варивончик Э.А., Горячко Ю.В. и др.* // Там же. 1991. Т. 65. № 1. С. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 352–355

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.67

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ НА ЭЛЕКТРИЗАЦИЮ ПОЛИМЕРОВ

© 2002 г. А. А. Ходяков*, В. В. Громов*, В. В. Зубенко**

*Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет

Поступила в редакцию 26.06.2001 г.

Изучены эффекты воздействия электрических полей и ионизирующего излучения на полимерные материалы. Установлено, что в полипропилене, политетрафторэтилене и поливинилхлориде в процессе воздействия на них излучения или электрического поля происходит формирование объемного заряда. Показано, что эффективно электризуются под воздействием электрического поля и излучения те полимеры, у которых изначально выше степень кристалличности. Последующая релаксация заряда в поляризованных образцах связана с молекулярной подвижностью полимеров, в частности, с процессами α- и α_c-релаксации.

В высокоомных полимерных диэлектрических материалах при воздействии на них сильных электрических полей и ионизирующего излучения могут формироваться объемные электрические поля, существенным образом влияющие на физико-химические свойства высокомолекулярных веществ [1]. Однако имеющиеся сведения, например, о связи электризации полимерных диэлектриков с их степенью кристалличности, особенностями структуры, составом, диэлектрическими свойствами носят фрагментарный характер. Поэтому необходимо было выполнить систематические комплексные исследования влияния степени кристалличности, особенностей структуры, состава полимера на электризацию высокомолекулярных веществ.

Для решения поставленных задач использовались полиэтилен, полистирол, полипропилен, политетрафторэтилен и поливинилхлорид, отличающиеся степенью кристалличности, структурой, составом и диэлектрическими свойствами. Так, полипропилен относится к кристаллическим полимерам, а полистирол практически полностью аморфен, промежуточное положение занимает полиэтилен.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полипропилен (ПП), полистирол (ПС), изготовленные в форме плоско-параллельных пластин толщиной 3×10^{-3} м посредством нагревания с последующим прессованием и охлаждением порошковой или гранулированных масс промышленных ПЭНП, ПП и ПС. Исследовали также промышленные политетрафторэтилен (ПТФЭ-фторопласт) толщиной 4×10^{-5} м и поливинилхлорид (ПВХ), содержащий в качестве примесей различные поверхностно-активные вещества (ПАВ). Наличие указанных примесей связано с тем, что ПВХ применяется в качестве диафрагмы, разделяющей в автомобильных свинцовых аккумуляторах катодное и анодное пространства, а ПАВ используются для улучшения смачивания поливинилхлорида электролитом. Толщина пористых образцов (средний диаметр пор $(3.6–4.5) \times 10^{-5}$ м) ПВХ составляла 5×10^{-4} м.

Среднемассовые молекулярные массы полиэтилена низкой плотности, полипропилена и полистирола определяли вискозометрическим методом. Степень кристалличности полимеров, кроме поливинилхлорида, определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Наличие в ПВХ примесей (в основном ПАВ) контролировали рентгенофазовым анализом. Установлено, что кроме основного компонента (винилхлорида), поливинилхлорид содержит примеси, отвечающие составу $C_nH_{2n}O_4$ (число n в пределах 17–21, коэффициент 2 с разбросом 0.1–0.2). Идентификация компонентов указанного состава показала, что они могут представлять собой α-монопальмитин, α-моностеарин, а также 2,3-дигидрооксидеканоидную и 2-гидрооксидеканоидную кислоты. Степень кристалличности поливинилхлорида, установленная методом рентгеноструктурного анализа, составила 68%. В табл. 1 представлены физико-химические параметры исследуемых полимеров.

Дефекты структуры полимеров, а именно, наличие в них свободных радикалов исследовали методом электронного парамагнитного резонанса при комнатной температуре на частоте 9.4 ГГц. Установлено, что в исходных образцах всех изученных полимеров сигналов от парамагнитных

центров, характерных для облученных γ-квантами ПЭНП, ПП, ПС, ПТФЭ и ПВХ, не наблюдается.

Электризацию полимеров осуществляли путем воздействия на образцы сильных электрических полей и γ-квантов ^{60}Co. Полимеры облучали на воздухе. Экспозиционная доза облучения составляла 4.0, 7.0, 11.0, 15.0, 18.0 кГр и 0.63 МГр.

Поляризацию в постоянном электрическом поле 1.2×10^5–8.5×10^5 В/м проводили при температуре на 20–30 K ниже температур плавления (размягчения) полимеров в течение 0.3 ч на воздухе с последующим охлаждением образцов до комнатной температуры. Исключение составили образцы поливинилхлорида, которые поляризовали при 67–70°C, что близко к интервалу температур стеклования ПВХ (табл. 1). Поляризацию образцов в постоянном электрическом поле осуществляли с помощью блокирующих электродов без омического контакта.

Предполагалось, что с увеличением температуры удастся зарядить не только поверхность полимера, но и получить объемно поляризованные образцы. Такое предположение основывалось на том, что с ростом температуры в объеме полимера увеличивается кинетическая гибкость макромолекул, возрастает скорость перехода (поворота) атомов и групп атомов, входящих в макромолекулу, из одного положения в другое. При этом эффекты поляризации, связанные со смещением электронов и атомных ядер (неполярные диэлектрики) или с ориентацией постоянных диполей по направлению электрического поля (полярные диэлектрики) могут распространяться не только на макромолекулы, находящиеся на поверхности, но и на молекулы, присутствующие в объеме образцов полимера.

Таблица 1. Среднемассовая молекулярная масса (M), полидисперсность (η), степень кристалличности (β), температуры плавления (размягчения) или стеклования (t_m) исследованных полимеров

Материал	$M \times 10^{-4}$	η	β, %	t_m, °C
Полиэтилен низкой плотности	5.08	3.07	25	101.42
Полипропилен	30.5	3.56	43	164
Полистирол	9.35	3.13	–	91.63
Политетрафторэтилен	–	–	39	345.5
Поливинилхлорид	–	–	68	65–84

Примечание. Величины η приведены в относительных единицах (отношение среднемассовой молекулярной массы к среднечисловой молекулярной массе). Для полистирола указана температура стеклования, для поливинилхлорида – температуры стеклования из литературных данных.

Наличие в полимерах поверхностного заряда и неоднородного внутреннего электрического поля контролировали методом измерения токов деполяризации (ток короткого замыкания) при комнатной температуре и в режиме линейного нагрева в интервале температур от 23°C до температур, близких к температурам плавления (размягчения) или стеклования высокомолекулярных соединений со средней скоростью 4.65 K/c (2, 4, 8, 10, 20 K/мин). Фоновое значение тока не превышало 1×10^{-11} А.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

После воздействия электрического поля на образцы во всех без исключения полимерах при комнатной температуре наблюдаются характерные изменения тока деполяризации. На рис. 1 представлены зависимости тока короткого замы-

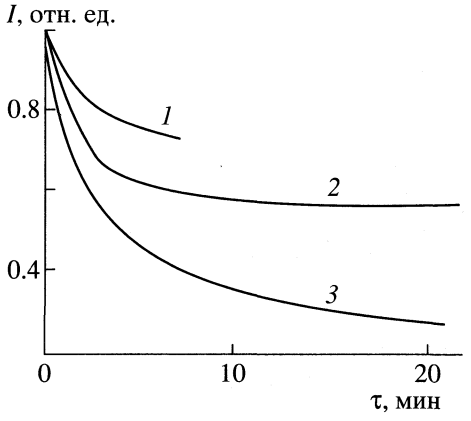


Рис. 1. Изменение тока деполяризации от времени после воздействия на образцы поливинилхлорида (*1*), полистирола (*2*) и полиэтилена (*3*) электрического поля (температура комнатная).

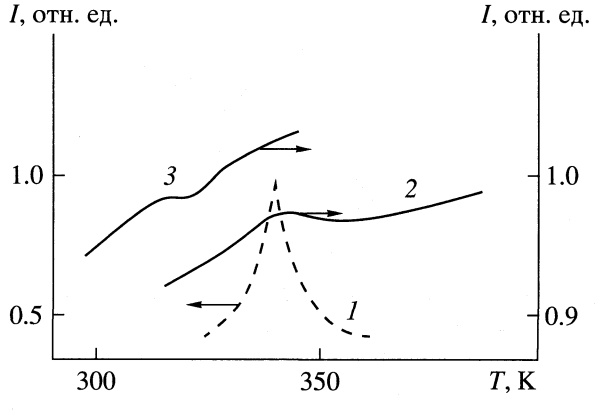


Рис. 2. Спектры термостимулированных токов короткого замыкания в электрически поляризованном поливинилхлориде (*1*) и в образцах политетрафторэтилена (2), полипропилена (*3*) после воздействия на них γ-квантов (15–18 кГр).

Таблица 2. Температуры релаксационных переходов ($T_р$), температуры в области пика тока деполяризации ($T_д$) и энергии активации релаксации ($E_а$) и деполяризации ($W_а$)

Полимер	$T_р$, K	$E_а$, эВ	$T_д$, K	$W_а$, эВ
Полипропилен	273–330	1.7	317–330	
	331	1.6	326*	1.2
Политетрафторэтилен	300–330	1.35	325–354	
	–	–	341*	1.3
Поливинилхлорид	–	–	325–358	
	350	3.0	339*	2.8

* Температуры в максимуме (минимуме) пика тока деполяризации.

кания от времени для поливинилхлорида, полистирола и полиэтилена. В γ-облученных образцах изменений тока деполяризации при комнатной температуре, как правило, не наблюдалось.

При нагревании образцов полимеров, поляризованных в электрическом поле, на кривых термостимулированных токов короткого замыкания пик наблюдается только для поливинилхлорида. На рис. 2 представлен наблюдающийся в ПВХ спектр тока деполяризации, полученный при скорости нагрева 4 K/мин. Величина этого тока в максимуме пика составила в среднем 1×10^{-10} А при значении фонового тока 1×10^{-11} А (температура при максимальном значении измеряемого тока равнялась 339 K).

При нагревании γ-облученных образцов ПТФЭ и ПП со скоростью 11 K/мин на кривых токов деполяризации наблюдаются отдельные пики, причем их наличие детектируется при дозах облучения 15–18 кГр. На рис. 2 представлены также спектры термостимулированных токов деполяризации, полученные в ПТФЭ и ПП. Температура в максимуме измеряемого тока для ПТФЭ составила 341 K, а температура в минимуме значений тока для ПП равна 326 K. В γ-облученных образцах ПЭНП, ПС, ПВХ эффектов, связанных с электризацией исследуемых полимерных материалов, не наблюдалось при всех дозах, вплоть до 0.63 МГр.

Обращает на себя внимание приведенный на рис. 2 (кривая *3*) весьма низкой интенсивности пик, наблюдаемый в ПП. Однако его наличие не является ошибкой эксперимента. Так, в работе [2] приводятся данные о наличии в полипропилене при 58°C максимума диэлектрических потерь. Как следует из сравнения данной температуры (58°C) с температурой в минимуме пика (53°C), приведенного на рис. 2 (кривая *3*), они близки. Следовательно, указанный пик отражает наличие в ПП объемного заряда.

Из приведенных данных следует, что эффективно электризуются под воздействием электрического поля или излучения те полимеры, у которых изначально выше степень кристалличности. Полиэтилен при минимальной (по сравнению с другими полимерами) степени кристалличности не поляризуется как в сильных электрических полях, так и под воздействием излучения.

Как видно из рис. 2 (кривая *1*), интервал температур 325–358 K (50–85°C) в области пика тока деполяризации близок к температуре стеклования поливинилхлорида (65–84°C, табл. 1). Это может свидетельствовать о том, что деполяризация связана с происходящим при стекловании поливинилхлорида кооперативным (коррелированным) движением кинетических единиц (сегментов) [3]. Также и в полипропилене, и в политетрафторэтилене деполяризация может быть обусловлена релаксационными свойствами полимеров (подвижностью боковых групп макромолекул, отдельных ее частей и др.).

Для установления связи деполяризации с релаксационными свойствами полимеров целесообразно сравнить интервалы температур в области пика тока деполяризации, температуры в максимуме (минимуме) пика с температурами релаксации полимеров, приведенными в литературе [2–4]. Оценить энергию активации ($W_а$) процесса деполяризации и сравнить ее с энергией активации релаксационных переходов ($E_а$) [2–4].

Энергию активации деполяризации рассчитывали по способу, получившему название способа "парциальной полуширины пика" тока деполяризации [5]. В табл. 2 представлены температурные области релаксационных переходов, температуры в области пика тока деполяризации и энергии активации указанных процессов.

Как видно из табл. 2, температуры релаксационных переходов и температуры в области пика тока деполяризации, так же как и энергии активации соответствующих процессов, близки. Следовательно, деполяризация связана с релаксационными свойствами полимеров. Так, для политетрафторэтилена в приведенном интервале температур деполяризация может быть обусловлена размораживанием движения сегментов или внутрикристаллическими крутильными колебаниями в цепях [3]. В полипропилене указанный процесс связан с подвижностью сегментов макромолекул, находящихся на границах аморфной и кристаллической фаз (α_c-релаксация) [2]. Для поливинилхлорида деполяризация обусловлена коррелированным движением сегментов цепей (α-релаксация) [3].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32064).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С., Саенко В.С.* Электрические явления при облучении полимеров. М.: Энергоатомиздат, 1985. 176 с.
2. *Лущейкин Г.А.* // Тез. докл. 9 Междунар. конф. "Физика диэлектриков" (Диэлектрики-2000). С.-Пб.: Изд. РГПУ им. Герцена, 2000. Т. 1. С. 111–112.
3. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. М.: Химия, 1990. 256 с.
4. *Милинчук В.К., Клиншпонт Э.Р., Пшежецкий С.Я.* Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. С. 179.
5. *Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А.* Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 356–361

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.(14+64):537.3

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИИМИДОВ С ПОЛИ-(N-ЭПОКСИПРОПИЛ)КАРБАЗОЛОМ И ЕГО ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ

© 2002 г. И. В. Булгаровская, В. М. Возженников, Р. М. Гитина, Д. В. Пебалк, Б. В. Котов

Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Поступила в редакцию 12.04.2001 г.

Исследованы фотоэлектрические свойства слоев полимерных композиций некоторых растворимых полиимидов (ПИ) с олигомерным поли-(N-эпоксипропил)карбазолом (ПЭПК) и его галогензамещенными производными. Установлено, что хотя сами использованные ПИ не обладают фоточувствительностью в исследованном спектральном диапазоне, а слои ПЭПК обнаруживают только слабую чувствительность в ближней УФ-области, слои композиций ПИ с ПЭПК и его дибром- и дихлорпроизводными обнаруживают значительную фотоэлектрическую чувствительность как в ближней УФ-, так и в видимой области спектра, связанную с образованием межцепных комплексов с переносом заряда. Показано, что подвижности фотогенерированных носителей в композиции ПИ–ПЭПК, определенные прямым времяпролетным методом в предположении о квазиоднородной по толщине слоя фотогенерации, приблизительно на порядок превышают подвижности в композиции ПИ–дибром-ПЭПК и близки по величине к известным дрейфовым подвижностям дырок в слоях ПЭПК. Из величин зарядов, перенесенных в импульсах тока через слои полимерных композиций, оценены квантовые выходы фотогенерации, которые, в соответствии с оценками фоточувствительности в режиме стационарных фототоков, располагаются в следующий ряд по донорному компоненту: ПЭПК > дихлор-ПЭПК ≈ дибром-ПЭПК. При анализе полевых зависимостей квантовых выходов в рамках модели Онсагера в этом ряду обнаружено уменьшение квантовых выходов термализованных пар электрон–дырка при некотором увеличении расстояния начального разделения между зарядами в указанных парах.

Полимерные фотопроводники в настоящее время широко применяются в электрофотографической копировально-множительной технике (ксерографии) [1], где они практически вытеснили неорганические материалы, такие как селен, а также в лазерных принтерах. В последние годы, главным образом, в связи с развитием химии и физики сопряженных полимеров, резко усилился интерес к применению полимерных фотопроводников для создания высокочувствительных пленочных фотодетекторов [2], фотовольтаических преобразователей солнечной энергии [3], фоторефрактивных материалов [4], пространственно-временных модуляторов света [5]. Новые применения предъявляют к фотопроводящим полимерам повышенные требования в отношении их стабильности, светостойкости, физико-механических свойств, которым не во всем удовлетворяют сопряженные полимеры и такие традиционные полимерные фотопроводники, как поливинилкарбазол (ПВК). В связи с этим большой интерес могут представить ароматические полиимиды (ПИ), донорно-акцепторная природа [6] и практически неограниченная структурная вариабельность которых позволяют в широких пределах изменять их фотоэлектрические свойства. Действительно, хотя хорошо известные и широко применяемые ПИ, такие как Kapton, полипиромеллитимид (ПМ) и другие, обрнаруживают только незначительную фотоэлектрическую чувствительность, в последние годы был получен ряд высокочувствительных фотопроводящих ПИ [7–11], в том числе растворимых в некоторых органических растворителях [7, 11].

Синтез высокочувствительных ПИ ограничен, однако, необходимостью получения соответствующих исходных мономеров. Более простым подходом, в определенной степени снимающим эти ограничения, является получение композиций ПИ как акцепторов электрона с низкомолекулярными и полимерными донорами электрона. Этот подход был впервые предложен и реализован на примере композиций растворимых кардовых ПИ с низкомолекулярными и полимерными производными карбазола для применения в качестве фоточувствительных слоев гибких электрофотографических материалов [11]. При получении композиций растворимых ПИ с высокомолекулярными донорами электрона большие затруднения может вызвать структурирование (гелирование) систем уже в растворе, как это наблюдалось

для системы кардовых полипиромеллитимид – ПВК [12]; поэтому для получения гомогенных и качественных слоев композиций предпочтительно использовать олигомерные доноры электрона, такие как поли-(N-эпоксипропил)карбазол (ПЭПК) [13, 14] и его галогензамещенные производные [15].

В настоящей работе исследованы фотоэлектрические свойства композиций растворимых ПИ с ПЭПК и его галогензамещенными производными. В отличие от работ [11], где эти и другие фотопроводящие композиции характеризуются главным образом методом фотоиндуцированного спада поверхностного потенциала (электрофотографическим методом), нами измерены стационарная фотопроводимость и фотовольтаические характеристики в ячейках типа сэндвич, а также оценены подвижности носителей времяпролетным методом, что позволяет более полно охарактеризовать эти композиционные полимерные фотопроводники, в том числе, и для других возможных применений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве электроноакцепторных компонентов для получения фотопроводящих композиций с учетом ранее выполненных исследований [11] использовали растворимые в некоторых органических растворителях ПИ на основе диангидрида бензофенон-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты и 4,4'-диамино-3,5,3',5'-тетраметилдифенилметана (ПИ1) или 9,9-*бис*(*n*-аминофенил)-флуорена (ПИ2), которые получали поликонденсацией исходных мономеров в N-метилпирролидоне (МП) с последующей химической имидизацией образующихся промежуточных полиамидокислот (ПАК) уксусным ангидридом в присутствии катализатора – третичного амина – в растворе при 80 °С. В качестве донорных компонентов композиций использовали олигомерный ПЭПК с $M_w \sim 1200$, очищенный переосаждением, а также его галогенированные производные – 3,6-дихлор-ПЭПК (ПЭПК-Cl) и 3,6-дибром-ПЭПК (ПЭПК-Br), полученные из Института физико-органической и углехимии НАН Украины[1]. В качестве модельного низкомолекулярного донора использовали также N-метилкарбазол (МК). Слои полимерных композиций готовили смешением растворов ПИ и донорных полимеров (ПЭПК и его галогензамещенные производные) в 1,1,2,2-тетрахлорэтане в необходимом соотношении с последующими поливом и сушкой смешанных растворов на подложках. Слои композиций всех исследованных составов были прозрачными, без следов мутности, что указывает на хорошую совместимость полимерных компонентов исследуемых систем.

[1] Авторы благодарят Л.И. Костенко и Л.А. Перельман за предоставление образцов галогенированых ПЭПК.

Фотополупроводниковые характеристики пленок полученных полимерных композиций изучали в ячейке конфигурации сэндвич, представляющей собой полированную кварцевую или стеклянную подложку, покрытую прозрачным проводящим слоем SnO_2 или ITO в качестве фронтального электрода с нанесенным на нее слоем полимера и полупрозрачным или непрозрачным слоем Al, Ag или Au в качестве тылового электрода.

Возбуждение стационарной фотопроводимости осуществляли светом ксеноновой лампы ДКСШ-250. Измерения проводили в режиме постоянства энергии падающего света при мощности светового потока 1–30 мкВт, что достигали регулированием входной щели монохроматора МДР-23 при помощи неселективного термоэлемента РТН-10С. Спектры пропускания пленок регистрировали в автоматическом режиме на спектральном комплексе КСВУ-23. Для определения дрейфовой подвижности носителей заряда использовали метод прямого измерения времени пролета носителей. Носители заряда генерировали импульсом азотного лазера длительностью 8 нс. Для регистрации кривой переходного тока использовали осциллограф С9-8, сигнал с которого подавали на компьютер IBM-PC с целью дальнейшего анализа формы импульса фототока.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полиимиды ПИ1 и ПИ2 содержат электроноакцепторные бензофенондиимидные звенья в полимерных цепях, а макромолекулы ПЭПК – боковые электронодонорные карбазолильные группы, что приводит к образованию межцепных комплексов с переносом заряда (КПЗ) в смесях этих полимеров. В спектрах поглощения пленок смесей ПИ1 и ПИ2 с ПЭПК (рис. 1) помимо максимума при 352 нм, обусловленного поглощением карбазолильной группы ПЭПК, наблюдаются широкие бесструктурные полосы со слабым поглощением в области 400–500 нм, определяющим окраску композиций и относящимся к КПЗ бензофенондиимидных звеньев ПИ и карбазолильных групп ПЭПК. Полоса КПЗ несколько более интенсивна в случае смесей ПИ2–ПЭПК, где менее выражены стерические препятствия для межцепного комплексообразования.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) темновых токов пленок композиций ПИ1 и ПИ2 с ПЭПК и ПИ1 с ПЭПК-Cl и ПЭПК-Br в диапазоне напряжений от –30 до 30 В в целом симметричны и линейны, что свидетельствует об отсутствии значительных инжекционных процессов и омическом характере электродов. Небольшие выпрямляющие эффекты наблюдались в полях менее 1 В. В ряде случаев при варьировании условий нанесения электродов или нагревании образца также может наблюдаться выпрямляющий эффект.

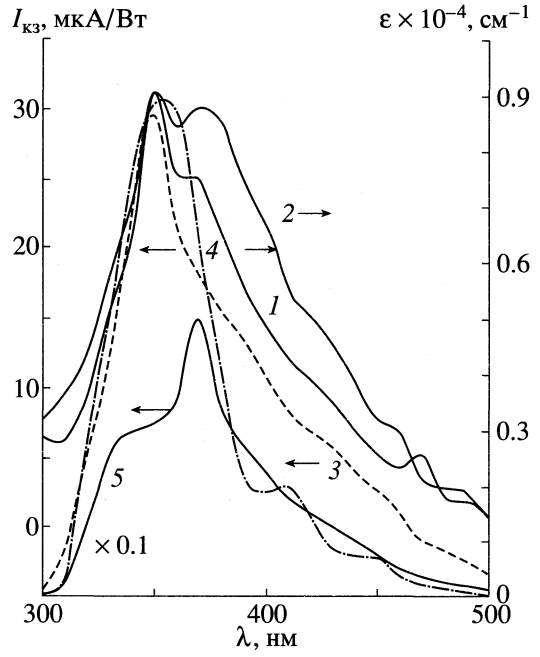


Рис. 1. Спектры поглощения ПИ1–ПЭПК (*1*), П2–ПЭПК (*2*) и фотовольтаического тока $I_{кз}$ (освещение через ITO) в пленках композиций ПИ1–ПЭПК (*3*), ПИ1–ПЭПК-Cl (*4*), ПИ1–ПЭПК-Br (*5*).

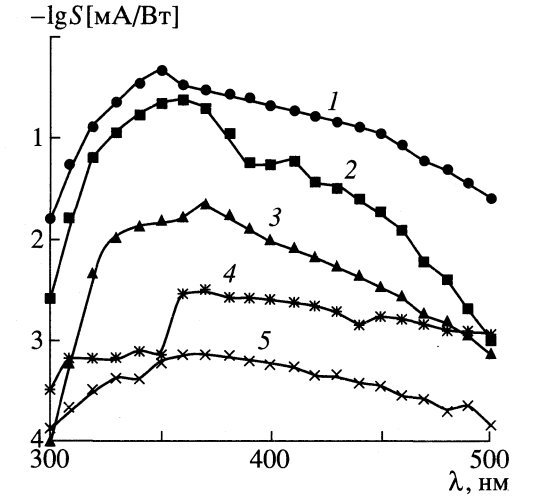


Рис. 2. Спектральные зависимости фоточувствительности (S) композиций ПИ1 с ПЭПК (*1*), ПЭПК-Cl (*2*), ПЭПК-Br (*3*), а также МК (*4*) и ПЭПК (*5*), измеренные в ячейках ITO/полимер/Al при напряжении –10 В на освещаемом (ITO) электроде; толщины пленок 1–2 мкм.

ВАХ фототоков при напряжениях в интервале от –30 до 30 В несколько асимметричны. Величины фото-ЭДС составляют 200–500 мВ. В интервале приложенных напряжений 30–150 В фототоки пропорциональны квадрату напряжения, что характерно для токов, ограниченных пространственным зарядом.

Спектральные зависимости фотопроводимости и фотовольтаических токов ($I_{кз}$) пленок изученных композиций коррелируют с соответствующими спектрами поглощения (рис. 1), скорее всего, вследствие образования барьера Шоттки на поверхности раздела ITO/полимерная композиция. На рис. 2 приведены спектральные зависимости фоточувствительности пленок композиций ПИ1–ПЭПК, ПИ1–ПЭПК-Cl и ПИ1–ПЭПК-Br молярного состава 1 : 2, а также композиции ПИ1–МК (5 мас. %), измеренные при отрицательном напряжении (-10 В) на освещаемом электроде (ITO). Здесь же для сравнения приведена спектральная зависимость фоточувствительности пленок чистого ПЭПК, измеренная в этих же условиях; пленки ПИ1 и ПИ2 в исследованном спектральном диапазоне фоточувствительности не обнаруживают. В ряду изученных композиций наименьшей фоточувствительностью обладает композиция ПИ1 с низкомолекулярным донором МК. Фоточувствительность композиций ПИ1 с олигомерными донорами ПЭПК-Br и ПЭПК-Cl соответственно на один и приблизительно на два порядка величины выше, чем композиции ПИ1–МК. Наибольшую фоточувствительность обнаруживает композиция ПИ1–ПЭПК.

Максимумы спектральных кривых фоточувствительности пленок смесей ПИ1 с ПЭПК, ПЭПК-Cl и ПЭПК-Br совпадают с максимумами $S_0 \longrightarrow S_1$-поглощения карбазолильных групп в ближней УФ-области. Вероятным механизмом фотогенерации при возбуждении в этой области может быть эксиплексный механизм, в котором возбужденное состояние карбазолильной группы взаимодействует с акцепторным диимидным фрагментом цепи ПИ с переносом электрона к последнему и образованием связанной кулоновскими силами пары электрон–дырка при термализации образующегося возбужденного состояния с ПЗ. Диссоциация такой пары на свободные носители под влиянием приложенного электрического поля обычно рассматривается в рамках модели Онсагера [17]. Подобный механизм фотогенерации установлен для близкого случая слоев ПВК, содержащих добавку слабого акцептора электрона (диметилтерефталата), не способного к образованию КПЗ с карбазолильными группами [18–21]. В случае исследуемых композиций, однако, наблюдается образование межцепных КПЗ, как это следует из электронных спектров поглощения. Поэтому более вероятным представляется перенос энергии возбужденного состояния карбазолильной группы на КПЗ в результате миграции экситона или дальнодействующего диполь-дипольного переноса по Ферстеру, как для некоторых фотопроводящих ПИ [22, 23]. При возбуждении в области 400–500 нм, соответствующей поглощению межцепных КПЗ, генерация носителей происходит, по-видимому, путем

термической диссоциации связанных пар электрон–дырка, образующихся при термализации возбужденных состояний КПЗ, аналогично рассмотренному для КПЗ ПВК [20, 21].

Согласно теоретическому анализу [24], при дисперсионном транспорте носителей форма импульсов переходных токов одинакова для случаев приповерхностной и объемной генерации носителей заряда. Свет лазера с $\lambda = 337$ нм в изученных образцах толщиной 1.0–2.0 мкм и коэффициентов поглощения $<10^4$ см$^{-1}$ обеспечивал близкую к однородной по толщине слоя (объемную) фотогенерацию. Кривые переходных фототоков в пленках композиций ПИ1–ПЭПК и ПИ2–ПЭПК имели характерную для дисперсионного транспорта форму [25]. В рамках модели многократного захвата носителей ловушками форма импульса фототока в логарифмических координатах имеет два линейных участка, пересечение которых определяет время пролета носителей ($t_{пр}$), а углы наклона линейных участков – величины дисперсионных параметров α_i и α_f [26]. Экспериментально измеренные значения дисперсионных параметров $\alpha_{i,f}$ для композиций ПИ1–ПЭПК и ПИ2–ПЭПК несколько различны ($\alpha_i = 0.6$, $\alpha_f = 0.7$), причем во всем исследованном интервале напряжений . Неравновесную дрейфовую подвижность носителей определяли по известной формуле:

$$\mu = L/Ft_{пр}, \quad (1)$$

где L – толщина образца, F – напряженность приложенного электрического поля. Дрейфовые подвижности μ носителей заряда в пленках композиций ПИ1–ПЭПК и ПИ2–ПЭПК при комнатной температуре составили $(1.9–2.5) \times 10^{-5}$ см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$, что близко к величине дрейфовой подвижности дырок в чистом ПЭПК [27]. Измеренные при разных напряжениях кривые переходных токов обнаруживают универсальность [28], т.е. совпадают между собой в относительных единицах, что характерно для прыжкового дисперсионного переноса и экспоненциального распределения плотности локализованных состояний по энергиям E [29] вида:

$$g(E) = N_t \exp(-E/E_0)/E_0, \quad (2)$$

где N_t – полная плотность локализованных состояний, E_0 – характеристическая энергия распределения, причем $\alpha = kT/E_0$. Для пленок композиций ПИ1–ПЭПК и ПИ2–ПЭПК величина E_0, определенная из экспериментальных значений α, составила ≈ 0.03 эВ.

Осциллограммы переходных токов в пленках ПИ1–ПЭПК-Br имели участок постоянного тока в виде плато с последующим спадом до нуля. В этом случае за время пролета $t_{пр}$ принимали время, соответствующее началу времени спада сигнала. Подвижность носителей μ, как и в случае

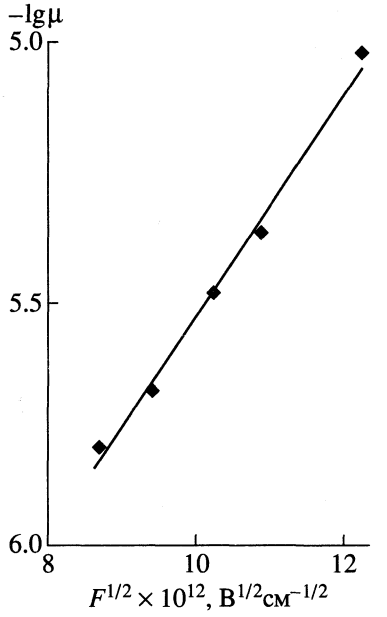


Рис. 3. Зависимость логарифма подвижности от $E^{1/2}$ для пленок композиции ПИ–ПЭПК-Br.

пленок ПИ1–ПЭПК, рассчитывали по формуле (1). В отличие от смесей ПИ1, ПИ2–ПЭПК, где подвижность носителей не обнаруживает существенной зависимости от величины приложенного электрического поля (по-видимому, вследствие достаточно большой величины дисперсионного параметра α), дрейфовая подвижность носителей в смеси ПИ1–ПЭПК-Br растет с увеличением напряженности электрического поля F. Зависимость $\mu(F)$ линейна в координатах $\ln\mu$–$F^{0.5}$ при $F^{0.5} > 600$ (В/см)$^{0.5}$ (рис. 3). В ряде полимерных систем с недисперсионным характером переноса носителей температурную и полевую зависимость дрейфовой подвижности хорошо описывает феноменологическое уравнение Гилла [30]:

$$\mu = \mu_0 \exp[E_a/k(T^{-1} - T_0^{-1})], \quad (3)$$

где T_0 – характеристическая температура, μ_0 – подвижность в отсутствие ловушек, $E_a = \Delta - \beta F^{0.5}$ (Δ – энергия активации в нулевом поле, β – коэффициент, экспериментально определяемый из графика зависимости $\ln\mu$–$F^{0.5}$ и аналогичный известному коэффициенту Пула–Френкеля $\beta_{пф} = [e/\pi\varepsilon\varepsilon_0]^{0.5}$, где e – заряд электрона, ε – относительная диэлектрическая проницаемость). Величина $\beta_{пф}$, вычисленная для композиции ПИ1–ПЭПК-Br при значении статической диэлектрической проницаемости $\varepsilon = 3.5$ составила $\beta_{пф} = 4.1 \times \times 10^{-4}$ эВ см$^{0.5}$ В$^{-0.5}$. Коэффициент β, определенный из графика полевой зависимости подвижности при комнатной температуре в соответствии с уравнением Гилла, равен $\beta = 1.25 \times 10^{-4}$ эВ см$^{0.5}$ В$^{-0.5}$.

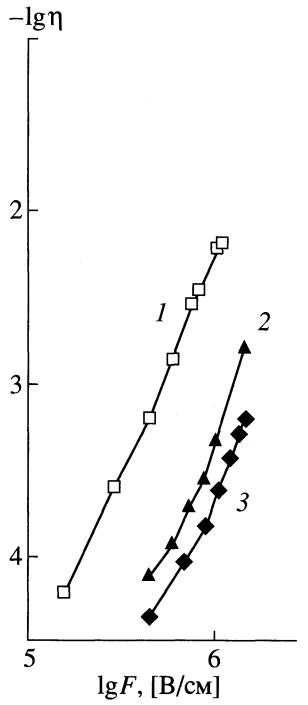


Рис. 4. Зависимость квантового выхода фотогенерации носителей от напряженности электрического поля для пленок композиций ПИ1–ПЭПК (*1*), ПИ1–ПЭПК-Br (*2*) и ПИ1–ПЭПК-Cl (*3*).

Обнаруженное различие величин $\beta_{пф}$ и β может быть объяснено в рамках предложенной в [31] модели дипольных ловушек, согласно которой, полевая зависимость подвижности определяется не заряженными кулоновскими ловушками (модель Пула–Френкеля), а дипольными ловушками, в роли которых могут выступать ароматические соединения, используемые как молекулярные транспортные центры или хромофорные заместители в полимерных цепях. В этом случае уравнение Гилла применимо в достаточно широком интервале значений F, а для коэффициента β выполняется соотношение $\beta = 0.36\beta_{пф}$. Подвижности носителей заряда в смеси ПИ1–ПЭПК-Br составляют $(1.6–9.5) \times 10^{-6}$ см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$ в диапазоне напряженностей приложенного поля $(3–9) \times 10^5$ В/см, что приблизительно на порядок величины ниже соответствующих значений, найденных для пленок композиций ПИ1, ПИ2–ПЭПК. Аналогичное соотношение между величинами подвижностей и характером их зависимости от электрического поля найдено для аморфного ПВК и поли-(3-бром-N-винилкарбазола) [28] и объяснено отсутствием упорядочения в структуре бромированного ПВК.

Заряд, генерированный импульсом света и прошедший через образец ($Q_{ген}$), может быть получен интегрированием кривой, описываемой импульсом переходного фототока. В предположении отсутствия заметного влияния объемных эффектов (рекомбинации, захвата носителей в глубокие ловушки) можно вычислить число генерированных носителей (N): $N = Q_{ген}/e$, где e – заряд электрона. Квантовый выход фотогенерации (η) определяется отношением $\eta = N/M$, где M – число фотонов в световом импульсе. Полевые зависимости $\eta(F)$ для полимерных композиций ПИ1–ПЭПК, ПИ1–ПЭПК-Cl и ПИ1–ПЭПК-Br (рис. 4), характеризующиеся нелинейным возрастанием η в интервале полей F от 10^5 до 2×10^6 В/см, проанализированы в рамках модели Онсагера [17], согласно которой, эффективность фотогенерации ϕ описывается выражением:

$$\phi(r_0,F) = \phi_0 \frac{kT}{eFr_0} e^{-A} e^{-eFr_0/kT} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{A^m}{m!} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m+n+l}^{\infty} \left(\frac{eFr_0}{kT}\right)^l \frac{1}{l!},$$

где $A = e^2/4\pi\varepsilon\varepsilon_0 kT$, ϕ_0 – квантовый выход образования термализованных пар, r_0 – начальный радиус разделения в ионной паре. Максимальные, обеспечивающие сходимость сумм индексы суммирования l, m и n, использованные в процессе вычислений, составили соответственно 150, 100 и 24. Параметры ϕ_0 и r_0, определенные для композиций ПИ1–ПЭПК, ПИ1–ПЭПК-Cl и ПИ1–ПЭПК-Br оптимизацией расчетных и экспериментальных кривых, составили соответственно 0.5 и 1.5, 0.03 и 1.7 и 0.04 и 2.1 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-33203).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vorsenberger P.M., Weiss D.S.* Organic Photoreceptors for Imaging Systems. N.Y.: Marcell Dekker, 1993.
2. *Yu G., Pakbaz K., Heeger A.J.* // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. P. 3422.
3. *Sariciftci N.S., Braun D., Zhang C. et al.* // Ibid. 1993. V. 62. P. 585.
4. *Moerner W.E., Silence S.M.* // Chem. Rev. 1994. V. 94. P. 127.
5. *Mylnikov V., Slussar A.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sect. A. 1992. V. 222. P. 125.
6. *Котов Б.В.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 2709.
7. *Василенко Н.А., Котов Б.В., Рыбалко Г.И. и др.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематогр. 1983. Т. 28. С. 349.
8. *Takimoto A., Wakenoto H., Ogawa H.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. P. 2799.
9. *Капустин Г.В., Румянцев Б.М., Пебалк Д.В., Котов Б.В.* // Высокомолекуляр. соединения. 1996. Т. 38А. С. 1343.
10. *Булгаровская И.В., Возженников В.М., Щечка В.М., Пебалк Д.В.* // Там же. 1997. Т. 39Б. С. 131.

11. *Котов Б.В., Берендяев В.И., Румянцев Б.М. и др.* // Докл. РАН. 1999. Т. 367. С. 81.
12. *Ламская Е.В., Пебалк Д.В., Котов Б.В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29Б. С. 288.
13. *Гайдялис В.И., Ганчо Г.Н., Каплунова Л.Л. и др.* // Матер. III Всесоюз. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам. Вильнюс, 1980. С. 65.
14. *Ундзенас А., Урбонавичене Я., Сидаравичюс Й.Б.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематогр. 1984. Т. 29. С. 438.
15. *Костенко Л.И., Перельман Л.А., Попов А.Ф. и др.* А. с. СССР. 857158 СССР // Б. И. 1981. № 31. С. 118.
16. *Пебалк Д.В., Румянцев Б.М., Булгаровская И.В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. В печати.
17. *Onsager L.* // Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 554.
18. *Yokoyama M., Endo Y., Mikawa H.* // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 34. P. 597.
19. *Yokoyama M., Endo Y., Mikawa H.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1976. V. 49. P. 1538.
20. *Yokoyama M., Endo Y., Matsubara A., Mikawa H.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 3006.
21. *Yokoyama M., Shimokihara S., Matsubara A., Mikawa H.* // Ibid. 1982. V. 76. P. 724.
22. *Румянцев Б.М., Берендяев В.И., Василенко Н.А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1997. Т. 39А. С. 720.
23. *Румянцев Б.М., Бередняев В.И., Котов Б.В.* // Там же. 1998. Т. 40А. С. 1787.
24. *Архипов В.И., Колесников В.А., Руденко А.И.* // изв. АН ЛатвССР. 1981. № 6. С. 10.
25. *Scher H., Montroll E.W.* // Phys. Rev. 1975. B. 12. P. 2455.
26. *Tiedje T., Rose A.* // Solid State Comm. 1981. V. 37. P. 4.
27. *Гайдялис В.И.* // Лит. физ. сборник. 1985. Т. 25. С. 87.
28. *Поуп М., Свенберг Ч.* Электронные процессы в органических кристаллах. М.: Мир, 1985. Т. 2. 462 с.
29. *Архипов В.И., Руденко А.И., Андриеш А.М. и др.* Нестационарные инжекционные токи в неупорядоченных твердых телах. Кишинев, 1983.
30. *Gill W.G.* // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 12. P. 5033.
31. *Novikov S.V., Vannikov A.V.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 182. P. 598.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 362–368

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.234.621.739.14

ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В ПЛЕНКАХ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА ПРИ ПАРОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ

© 2002 г. Д. М. Фреик, Б. М. Рувинский, М. А. Рувинский, М. А. Галущак, О. Я. Довгий

Физико-химический институт при Прикарпатском университете им. В. Стефаника, Ивано-Франковск, Украина.

Поступила в редакцию 07.03.2001 г.

Рассчитаны упругие напряжения в тонких пленках PbTe, осажденных на подогреваемые подложки NaCl и BaF_2 в методе горячей стенки, определено их влияние на изменение ширины запрещенной зоны и константы равновесия. На основании учета зависимости парциального давления пара теллура от рода подложек методами термодинамики и кристаллохимии получены зависимости концентрации собственных атомных дефектов и носителей тока от условий выращивания. Показано, что результаты теоретических расчетов хорошо коррелируют с известными экспериментальными данными.

Халькогениды свинца и соединения на их основе находят широкое применение в инфракрасной технике и различных термоэлектрических устройствах [1–3]. Установлено [4, 5], что физические свойства пленок этих материалов сильно зависят от типа используемых подложек. Это подтверждается и при исследовании холловской концентрации носителей n_H для пленок PbTe, выращенных из паровой фазы методом "горячей стенки" на подложках NaCl и BaF_2 [6]. Заметим, что до настоящего времени не имеют объяснения установленные существенные различия в значениях равновесной концентрации носителей тока пленок, полученных на различных подложках при одинаковых других условиях, а также постоянство этой величины в довольно широком интервале парциальных давлений пара теллура. Количественно не объяснены и наблюдаемое изменение типа проводимости (с *n*- на *p*-тип) и дальнейший рост концентрации дырок от номинального давления пара теллура $p_п$ при фиксированной температуре подложки T_s.

Отмеченные особенности можно объяснить влиянием внутренних механических напряжений, возникающих в процессе выращивания пленок на различных подложках. Количество информации о влиянии подложки на деформационные эффекты в пленках $A^{IV}B^{VI}$ невелико. Так, в [7] предложена качественная модель изменения зонной структуры пленок PbTe на поверхности (111) BaF_2 при низких температурах, в [8] влияние подложки связывается с образованием несовершенств решетки (группы вакансий, дефектов по Шоттки и Френкелю и т. д.) вследствие различия температурных коэффициентов расширения. В [9] рассмотрены механические напряжения в гетероэпитаксиальных пленках $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-z}D_z$ (D = Se и S), обусловленные взаимодиффузией элементов и изменением параметров решетки.

В настоящей работе предложена и рассчитана термодинамическая и кристаллохимическая модель парофазной эпитаксии тонких пленок теллурида свинца, позволяющая учесть влияние изотропных деформационных эффектов на образование различных зарядовых состояний собственных атомных дефектов в катионной подрешетке. Модель рассмотрена на примере пленок теллурида свинца, выращенных на подложках NaCl и BaF_2.

ВНУТРЕННЕЕ НАПРЯЖЕНИЕ В ПЛЁНКАХ

Полное напряжение *P*, которое испытывает тело, слагается из так называемого "теплового" давления $P^{(т)}$ [10, 11], соответствующего свободному тепловому расширению тела, и статического (упругого) напряжения $P^{(e)}$. Для пленки полное напряжение

$$P_f = P_f^{(т)} + P_f^{(e)}, \quad (1)$$

для подкладки

$$P_s = P_s^{(т)} + P_s^{(e)}, \quad (2)$$

причем на границе пленка–подложка $P_s^{(e)} = P_f^{(e)}$. Как правило, толщина подложки значительно превышает толщину пленки, и деформацией подложки можно пренебречь. Поэтому полагаем, что полное напряжение подложки $P_s \approx 0$, $P_s^{(e)} \approx P_f^{(e)}$ по всей толщине пленки, при этом полное напряжение пленки оказывается однородным и определя-

ется разностью "тепловых" давлений пленки и подложки

$$P_f = P_f^{(т)} - P_s^{(т)}. \quad (3)$$

При температурах, значительно превышающих температуры Дебая материалов пленки и подложки, согласно [10, 11], имеем

$$P_i^{(т)} \approx \gamma_i kT/\beta_i r_i^2, \quad i = f, s, \quad (4)$$

где β_i – коэффициент квазиупругой силы, γ_i – коэффициент ангармоничности соответственно для пленки (i = f) и подложки (i = s); r_i – расстояние между ближайшими соседними атомами в решетках; k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Коэффициент линейного теплового расширения [11]

$$\alpha_i \approx \gamma_i k/r_i\beta_i^2, \quad (5)$$

откуда с учетом (4) имеем

$$P_i^{(т)} = \alpha_i\beta_i T/r_i. \quad (6)$$

Из (3) и (6) следует, что полное напряжение пленки определяется внутренним давлением

$$P_f = (\alpha_f\beta_f/r_f - \alpha_s\beta_s/r_s)T, \quad (7)$$

способным вызвать, например, изменение ширины запрещенной зоны [2]

$$\Delta E_g \approx \frac{\partial E_g}{\partial P_f} P_f \quad (8)$$

и влияющим на равновесные концентрации носителей тока и дефектов в пленке. При этом в (7) не учтены возможные [8, 9] для достаточно толстых пленок сдвиговые деформации в поверхностном слое подложки и в самой пленке. Деформации сдвига непосредственно не влияют на ширину запрещенной зоны, так как при чистом сдвиге не изменяется объем элементарной ячейки (или плотность) материала пленки. Но если толщина пленки превышает критическую, то согласно [9], благодаря пластической деформации, связанной с процессом генерации и движением сетки дислокаций, напряжение в пленке частично снимается. Влияние сдвиговых деформаций в поверхностном слое подложки становится несущественным, если температура превышает некоторое критическое значение [8], не вполне определенное для исследуемых материалов. Поэтому приводимые ниже оценки напряжений в пленке и соответствующих изменений ширины запрещенной зоны следует рассматривать как максимально возможные или справедливые для достаточно тонких пленок и температур, когда, влиянием сдвиговых деформаций можно пренебречь.

В случае пленок PbTe для нахождения коэффициента квазиупругой силы β_f воспользуемся потенциалом Леннарда-Джонса

$$V_f(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], \quad (9)$$

соответствующим характеру химической связи в PbTe [2]. Параметр σ определяется из условия минимума $V_f(r)$; ε можно найти из экспериментальных значений энергии связи, причем

$$\beta_f = 72\varepsilon/r_f^2. \quad (10)$$

В качестве подложек рассмотрим ионные кристаллы NaCl и BaF_2, для которых используем модельный потенциал [12, 13]

$$V_s(r) = -A(e^*)^2/r + C/r^9, \quad (11)$$

откуда

$$\beta_s = 8A(e^*)^2/r_s^3, \quad (12)$$

где e^* – эффективный наименьший заряд иона в решетке, A – постоянная Маделунга [13, 14].

Оценим внутреннее напряжение P_f в пленках PbTe, выращенных на подложках NaCl и BaF_2, и соответствующие изменения ширины запрещенной зоны ΔE_g пленок. Для подложки NaCl при $T_s = T_f = T = 653$ K, $\alpha_s = 4.5 \times 10^{-5}$ K^{-1}, $r_s = 2.82 \times 10^{-10}$ м [15], $A = 1.7476$ [14], $e^* = 0.893e$ [16], $\alpha_f = 1.98 \times 10^{-5}$ K^{-1}, $r_f = 3.226 \times 10^{-10}$ м, $\varepsilon \approx 4.085 \times 10^{-19}$ Дж [2, 4, 15, 17], согласно (7), (10), и (12), имеем $P_f \approx -6.125 \times 10^8$ Па, что отвечает растяжению пленки PbTe. Из (8) следует, что при $(\partial E_g/\partial P_f) \approx -8.163 \times 10^{-11}$ эВ/Па [2] ширина запрещенной зоны возрастает за счет деформации пленки на величину $\Delta E_g \approx 0.05$ эВ. Нетрудно показать, что при дальнейшем охлаждении пленки (например, до комнатных температур) на подложках из NaCl пленки будут подвергаться дополнительному сжатию, установленному экспериментально [8]. Но при этом пленка остается растянутой: при $T = 300$ K величине $P_f \approx -2.814 \times 10^8$ Па и $\Delta E_g \approx 0.023$ эВ.

Для случая подложки BaF_2 при той же температуре 653 K, $\alpha_s = 1.84 \times 10^{-5}$ K^{-1}, $r_s = (\sqrt{3}/4)a_s$, $a_s = 6.196 \times 10^{-10}$ м [4, 15, 17, 18] (постоянная решетки BaF_2), $A = 5.0387$ [14], $e^* = 0.709e$ [16] и приведенных выше значениях параметров PbTe получим $P_f \approx 4.900 \times 10^8$ Па и $\Delta E_g \approx -0.04$ эВ, т.е. сжатие пленки приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. При охлаждении до температуры $T = 300$ K пленка на подложке BaF_2 подвергается дополнительному растяжению, оставаясь при этом сжатой: $P_f \approx 2.251 \times 10^8$ Па и $\Delta E_g \approx -0.018$ эВ.

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ ПАРА ТЕЛЛУРА ОТ РОДА ПОДЛОЖЕК

В работе [6] приведены экспериментальные зависимости холловской концентрации носите-

лей n_H для пленок PbTe, выращенных на подложках NaCl и BaF_2, от номинального давления паров теллура $p_п$, определяемого и контролируемого независимым (от находящейся при фиксированной температуре навески PbTe) источником чистого Te_2.

Поскольку в методе горячей стенки [4, 6] используются два независимых источника, то результирующее давление паров теллура

$$p_{Te_2} = p_п + p_{cj}, \quad (13)$$

где p_{cj} – парциальное давление Te_2 вблизи подложки j, созданное лишь навеской PbTe. Покажем, что в квазиравновесных условиях при одних и тех же температурах испарения навески T_e и подложки T_s значения p_{cj} зависят от материала подложки j. Константа равновесия "пар-конденсат", где единственным первичным источником паров является навеска PbTe, равна

$$K_{PbTe}(T_s) = p_{Pbj}p_{cj}^{1/2}. \quad (14)$$

Отношение парциальных давлений паров свинца у подложек (j = 1, 2), находящихся в одинаковых условиях, определится как

$$p_{Pb1}/p_{Pb2} = \delta_1/\delta_2 = \lambda, \quad (15)$$

где δ_1 и δ_2 – коэффициенты отражения (или "испарения") атомов свинца от различных подложек ($\delta_1 \neq \delta_2$, $\lambda \neq 1$). При одинаковом суммарном давлении, создаваемом навеской PbTe у подложек,

$$p_{Pb1} + p_{c1} = p_{Pb2} + p_{c2} \quad (16)$$

из (14)–(16) следует, что

$$p_{c1} = [K_{PbTe}/(\lambda + 1)]^{2/3}\lambda^{-2/3}, \quad (17)$$

$$p_{c2} = [K_{PbTe}/(\lambda + 1)]^{2/3}\lambda^{4/3}. \quad (18)$$

В формулах (17) и (18) учтено возможное различие в коэффициентах отражения Pb (δ_j) и Te_2 (Δ_j). Благодаря (14) и (16), в (17), (18) можно ввести лишь одну величину $\lambda = \delta_1/\delta_2$, связанную с Pb. Из (14), (15) следует равенство $\delta_1\Delta_1^{1/2} = \delta_2\Delta_2^{1/2}$, не предполагающее обязательного равенства $\delta_j = \Delta_j$. Определение δ_1 и δ_2 представляет собой весьма сложную и независимую задачу микроскопической теории взаимодействия газа с поверхностью твердых тел [19], еще далекой от своего завершения, главным образом, из-за недостатка детальных сведений о структуре поверхностных слоев, потенциале взаимодействия атомов или молекул газа с молекулами твердого тела и многообразных процессах на поверхности.

Для достаточно тонких пленок толщиной d_f, удовлетворяющих неравенству $n_f\sigma_f d_f \ll 1$ (где σ_f – поперечное сечение рассеяния атомов газа пленкой, n_f – концентрация центров рассеяния в пленке), можно считать, что пленка экранирует потенциал взаимодействия атомов газа с поверхностью подложки, т.е. для оценок можно использовать приближение твердых сфер, применявшееся ранее в теории взаимодействия газа с поверхностью твердых тел (см., например, [19]).

Оценим относительную величину коэффициентов отражения атомов свинца $\lambda = \delta_1/\delta_2$ как отношение поперечных сечений упругого рассеяния твердых сфер с радиусом нейтрального атома свинца ($R_{Pb} = 1.75 \times 10^{-10}$ м [17]) на сфере с суммарным ионным радиусом $R_1 = R_{Na^+} + R_{Cl^-}$ для подложки NaCl (j = 1) ($R_{Na^+} = 0.95 \times 10^{-10}$ м [13], $R_{Cl^-} = 1.81 \times 10^{-10}$ м [13, 17]) и на сфере с радиусом $R_2 = R_{Ba^{2+}} + 2R_{F^-}$ для подложки BaF_2 (j = 2) ($R_{Ba^{2+}} = 1.47 \times 10^{-10}$ м [17], $R_{F^-} = 1.36 \times 10^{-10}$ м [13]). Тогда получим $\lambda \approx 0.576$. Используя (17) и (18), нетрудно оценить давления теллура, созданные навеской PbTe, у различных подложек. При температуре испарения навески T_e = 833 K и температуре конденсации (подложки) T_s = 653 K, используемых в [6], находим

$$p_{c1} \approx 7.492 \times 10^{-3}\ \text{Па}, \quad p_{c2} \approx 2.490 \times 10^{-3}\ \text{Па}. \quad (19)$$

Таким образом, при одном и том же контролируемом экспериментально номинальном давлении $p_п$ паров теллура фактическое парциальное давление p_{Te_2} зависит от типа подложки j. С ростом толщины пленки эта зависимость должна существенно уменьшаться. Полное и детальное исследование этого вопроса затруднено при современном состоянии теории и эксперимента.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В ПЛЕНКАХ

Рассмотрим кристаллохимическую модель, учитывающую возможность термодинамического процесса с образованием различных зарядовых состояний точечных дефектов в катионной подрешетке пленок PbTe: междоузельных атомов и вакансий свинца (Pb_i^+, Pb_i^{2+}, Pb_i^0, V_{Pb}^-, V_{Pb}^{2-}, V_{Pb}^0).

Предположим, что состав образцов в зоне испарения соответствует минимуму общего давления. Тогда при получении пленок PbTe с паровой фазы в технологии горячей стенки равновесие систем "навеска–пар" и "пар–конденсат" можно описать согласно методу Крегера [20] системой квазихимических реакций:

$$PbTe \longleftrightarrow Pb^v + (1/2)Te_2^v, \quad K_{PbTe}(T_e) = p_{Pb}p_{Te_2}^{1/2}; \quad (20)$$

$$Pb^v \longleftrightarrow Pb_i^+ + e^-, \quad K'_{Pb,V}(T_s) = [Pb_i^+]np_{Pb}^{-1}; \quad (21)$$

$$(1/2)\mathrm{Te}_2^{\mathrm{v}} \longleftrightarrow V_{\mathrm{Pb}}^{-} + \mathrm{Te}_{\mathrm{Te}}^{0} + \mathrm{h}^{+}, \quad K'_{\mathrm{Te}_2,V}(T_\mathrm{s}) = [V_{\mathrm{Pb}}^{-}]p p_{\mathrm{Te}_2}^{-1/2}; \tag{22}$$

$$\mathrm{Pb}^{\mathrm{v}} \longleftrightarrow \mathrm{Pb}_\mathrm{i}^{2+} + 2\mathrm{e}^{-}, \quad K''_{\mathrm{Pb},V}(T_\mathrm{s}) = [\mathrm{Pb}_\mathrm{i}^{2+}]n^2 p_{\mathrm{Pb}}^{-1}; \tag{23}$$

$$(1/2)\mathrm{Te}_2^{\mathrm{v}} \longleftrightarrow V_{\mathrm{Pb}}^{2-} + \mathrm{Te}_{\mathrm{Te}}^{0} + 2\mathrm{h}^{+}, \quad K''_{\mathrm{Te}_2,V}(T_\mathrm{s}) = [V_{\mathrm{Pb}}^{2-}]p^2 p_{\mathrm{Te}_2}^{-1/2}. \tag{24}$$

Здесь n – концентрация электронов, p – концентрация дырок, индекс "s" относится к твердой фазе, "v" – к паровой. Уравнение (20) определяет равновесие системы "навеска–пар" при разложении твердого PbTe в испарителе при температуре испарения T_e. Реакции (21)–(24) характеризуют равновесие "пар–конденсат", ответственное за образование собственных атомных дефектов при температуре осаждения (подложек) T_s. Проявление собственной проводимости и различных процессов ионизации и рекомбинации дефектов описываются уравнениями:

$$\text{"0"} \longleftrightarrow \mathrm{e}^{-} + \mathrm{h}^{+}, \quad K_\mathrm{i}(T_\mathrm{s}) = np; \tag{25}$$

$$\mathrm{Pb}_{\mathrm{Pb}}^{0} \longleftrightarrow V_{\mathrm{Pb}}^{-} + \mathrm{Pb}_\mathrm{i}^{+}, \quad K'_\mathrm{F}(T_\mathrm{s}) = [V_{\mathrm{Pb}}^{-}][\mathrm{Pb}_\mathrm{i}^{+}]; \tag{26}$$

$$\mathrm{Pb}_{\mathrm{Pb}}^{0} \longleftrightarrow V_{\mathrm{Pb}}^{2-} + \mathrm{Pb}_\mathrm{i}^{2+}, \quad K''_\mathrm{F}(T_\mathrm{s}) = [V_{\mathrm{Pb}}^{2-}][\mathrm{Pb}_\mathrm{i}^{2+}]; \tag{27}$$

$$\mathrm{Pb}_\mathrm{i}^{0} \longleftrightarrow \mathrm{Pb}_\mathrm{i}^{+} + \mathrm{e}^{-}, \quad K_\mathrm{a}(T_\mathrm{s}) = [\mathrm{Pb}_\mathrm{i}^{+}]n/[\mathrm{Pb}_\mathrm{i}^{0}]; \tag{28}$$

$$V_{\mathrm{Pb}}^{0} \longleftrightarrow V_{\mathrm{Pb}}^{-} + \mathrm{h}^{+}, \quad K_\mathrm{b}(T_\mathrm{s}) = [V_{\mathrm{Pb}}^{-}]p/[V_{\mathrm{Pb}}^{0}]; \tag{29}$$

$$\mathrm{Pb}_\mathrm{i}^{0} \longleftrightarrow \mathrm{Pb}_\mathrm{i}^{2+} + 2\mathrm{e}^{-}, \quad K'_\mathrm{a}(T_\mathrm{s}) = [\mathrm{Pb}_\mathrm{i}^{2+}]n^2/[\mathrm{Pb}_\mathrm{i}^{0}]; \tag{30}$$

$$V_{\mathrm{Pb}}^{0} \longleftrightarrow V_{\mathrm{Pb}}^{2-} + 2\mathrm{h}^{+}, \quad K'_\mathrm{b}(T_\mathrm{s}) = [V_{\mathrm{Pb}}^{2-}]p^2/[V_{\mathrm{Pb}}^{0}]. \tag{31}$$

Общее условие электронейтральности имеет вид

$$p + [\mathrm{Pb}_\mathrm{i}^{+}] + 2[\mathrm{Pb}_\mathrm{i}^{2+}] = n + [V_{\mathrm{Pb}}^{-}] + 2[V_{\mathrm{Pb}}^{2-}]. \tag{32}$$

На основании (20)–(32) получаем уравнение для определения концентрации носителей (n) через константы равновесия квазихимических реакций K и парциальное давление паров теллура p_{Te_2}:

$$An^4 + Bn^3 - Cn - D = 0, \tag{33}$$

где

$$A = 2K''_{\mathrm{Te}_2,V}K'_\mathrm{F}p_{\mathrm{Te}_2}^{1/2}(K_{\mathrm{PbTe}}K'_{\mathrm{Pb},V}K'_{\mathrm{Te}_2,V}K_\mathrm{i})^{-1},$$

$$B = 1 + K'_\mathrm{F}p_{\mathrm{Te}_2}^{1/2}(K_{\mathrm{PbTe}}K'_{\mathrm{Pb},V})^{-1},$$

$$C = K_\mathrm{i} + K_{\mathrm{PbTe}}K'_{\mathrm{Pb},V}p_{\mathrm{Te}_2}^{-1/2},$$

$$D = 2K_{\mathrm{PbTe}}K''_{\mathrm{Pb},V}p_{\mathrm{Te}_2}^{-1/2}.$$

Экспериментально определяемая из эффекта Холла концентрация носителей тока

$$n_\mathrm{H} = n - p = n - K_\mathrm{i}n^{-1}. \tag{34}$$

Равновесные концентрации заряженных и электронейтральных дефектов равны:

$$[\mathrm{Pb}_\mathrm{i}^{+}] = K_{\mathrm{PbTe}}K'_{\mathrm{Pb},V}n^{-1}p_{\mathrm{Te}_2}^{-1/2},$$

$$[\mathrm{Pb}_\mathrm{i}^{2+}] = K_{\mathrm{PbTe}}K''_{\mathrm{Pb},V}n^{-2}p_{\mathrm{Te}_2}^{-1/2},$$

$$[V_{\mathrm{Pb}}^{-}] = K'_\mathrm{F}np_{\mathrm{Te}_2}^{1/2}(K_{\mathrm{PbTe}}K'_{\mathrm{Pb},V})^{-1},$$

$$[V_{\mathrm{Pb}}^{2-}] = K''_{\mathrm{Te}_2,V}K'_\mathrm{F}n^2p_{\mathrm{Te}_2}^{1/2}(K_{\mathrm{PbTe}}K'_{\mathrm{Pb},V}K'_{\mathrm{Te}_2,V}K_\mathrm{i})^{-1}, \tag{35}$$

$$[\mathrm{Pb}_\mathrm{i}^{0}] = K_{\mathrm{PbTe}}K'_{\mathrm{Pb},V}K_\mathrm{a}^{-1}p_{\mathrm{Te}_2}^{-1/2},$$

$$[V_{\mathrm{Pb}}^{0}] = K'_\mathrm{F}K_\mathrm{i}p_{\mathrm{Te}_2}^{1/2}(K_{\mathrm{PbTe}}K'_{\mathrm{Pb},V}K_\mathrm{b})^{-1}.$$

Здесь K_b – константа равновесия квазихимической реакции (29).

Для константы собственной проводимости K_i (в уравнении (25)) следует учитывать не только известные температурные зависимости ширины запрещенной зоны $E_\mathrm{g}(T)$ и эффективной массы плотности состояний $m(T)$ [2, 21]:

$$K_\mathrm{i} = N_\mathrm{c}N_\mathrm{V}\exp(-E_\mathrm{g}/kT). \tag{36}$$

$$N_\mathrm{c} = N_\mathrm{V} = 2(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2},$$

$$\begin{cases} m(T) = g_\mathrm{c}^{2/3}\bar{K}^{1/3} \times 0.048m_0(T/300)^{1/2}, \\ g_\mathrm{c} = 4, \ \bar{K} = m_\parallel/m_\perp = 9 (T \geq 300 \text{ K}), \end{cases} \tag{37}$$

$$E_\mathrm{g}(T), \text{ эВ} = 0.217 + 4.5 \times 10^{-4}(T - 77), \ (T \geq 77 \text{ K}),$$

но также и полученную выше зависимость (8) ширины запрещенной зоны от внутреннего напряжения пленки P_f, определяемого формулой (7). В (37) $\bar{K}$ – константа анизотропии эффективных масс электронов в зоне проводимости и легких дырок в валентной зоне, m_0 – масса свободного электрона.

Константу K'_F находим из условий равновесия

$$K'_\mathrm{F} = K_{\mathrm{PbTe}}(T_\mathrm{s})K'_{\mathrm{Pb},V}(T_\mathrm{s})K'_{\mathrm{Te}_2,V}(T_\mathrm{s})K_\mathrm{i}^{-1}(T_\mathrm{s}). \tag{38}$$

Учитывая, что при рассматриваемых давлениях пар можно считать идеальным газом, для квазиравновесного состояния "пар–конденсат" имеем

$$K_{\mathrm{PbTe}}(T_\mathrm{s}) = K_{\mathrm{PbTe}}(T_\mathrm{e})(T_\mathrm{s}/T_\mathrm{e})^{3/2}. \tag{39}$$

Константы равновесия квазихимических реакций $K = K_0\exp(-\Delta H/kT)$

Константы	K_0	ΔH, эВ
K_{PbTe}, $Па^{3/2}$	1.4×10^{18}	3.51
$K'_{Pb,V}$, $см^{-6}\,Па^{-1}$	5.5×10^{30}	−1.01
$K'_{Te_2,V}$, $см^{-6}\,Па^{-1/2}$	1.2×10^{38}	0.25
$K''_{Pb,V}$, $см^{-9}\,Па^{-1}$	1.2×10^{51}	−0.87
$K''_{Te_2,V}$, $см^{-9}\,Па^{-1/2}$	1.5×10^{59}	0.39
K_a, K_b, $см^{-3}$	6.5×10^{20}	0.14

Использованные в данной работе константы реакций приведены в таблице и взяты из ранее определенных для кристаллов PbTe [3, 22, 23], а парциальное давление пара теллура p_{Te_2} определяли согласно (13), (19) для каждой используемой подложки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчета зависимости концентрации носителей тока $n_H = n - p$ и дефектов в пленках PbTe от номинального давления пара теллура $p_п$ при осаждении на подложках NaCl и BaF_2 в методе горячей стенки при T_s = 653 K представлены на рис. 1 и 2. Видно (рис. 1), что достаточное увеличение $p_п$ приводит к существенному уменьшению концентрации электронов. При некотором значении $p_п^*$ и фиксированной температуре подложки T_s происходит изменение типа проводимости с *n*- на *p*-тип и дальнейший рост концентрации дырок. Следует отметить, что указанное изменение концентрации носителей тока (рис. 1) сопровождается изменением концентрации вакансий и междоузельных атомов свинца (рис. 2). Значение давления теллура $p_п^*$, при котором $n = p$ на рис. 1, вполне соответствует этому случаю на рис. 2 (кажущееся несоответствие связано с учетом различных зарядовых состояний дефектов). С ростом $p_п$ увеличивается концентрация однозарядных вакансий свинца (рис. 2, кривые *1*) и уменьшается концентрация однозарядных междоузельных атомов свинца (рис. 2, кривые *2*). Двухкратно заряженные дефекты оказываются сильно компенсированными. Как показывают расчеты (рис. 2, кривые *3, 4*), их концентрация достаточно большая и составляет ~(1–6) × 10^{20} $см^{-3}$, что на один-два порядка превышает концентрацию однозарядных дефектов, которая, в свою очередь превосходит концентрацию электронейтральных дефектов (рис. 2, кривые *5, 6*). Это находится в согласии с предположениями о тенденции преобладания многозарядных вакансий и междоузельных атомов, способных к ионизации различной кратности при наличии достаточно мелких акцепторных и донорных уровней [24]. Ввиду сильной, но не полной компенсации двухзарядных дефектов (рис. 2, кривые *3, 4*) существенную и сравнимую с ними роль в изменении концентрации носителей тока в пленках PbTe играют также однозарядные дефекты. Приведенные результаты получены с учетом влияния деформационных эффектов, возникающих при выращивании пленок на различных подложках NaCl и BaF_2.

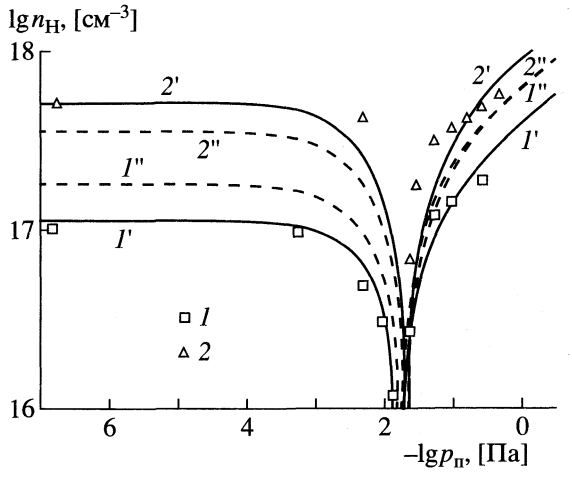


Рис. 1. Зависимости концентрации носителей тока n_H в пленках PbTe от номинального парциального давления пара теллура (T_s = 653 K, T_e = 833 K; подложки: *1 – 1"* – NaCl (100), *2–2"* – BaF_2 (111); *1, 2* – эксперимент [6]; *1'–2'* – расчет с учетом внутреннего напряжения пленок, *1", 2"* – без него.

Экспериментальные измерения n_H в [6] для пленок, выращенных при T_s = 653 K, выполнены при комнатных температурах. Сравнение с расчетными зависимостями имеет смысл лишь в рамках применимости концепции замороженных дефектов, когда $n_H = n - p$ при T = 300 K определяется концентрациями дефектов, возникших при T_s = 653 K (см. (32)). Из рис. 1 видно, что согласие с экспериментальными зависимостями [6] концентрации носителей тока от номинального давления паров теллура $p_п$ при осаждении пленок PbTe на подложках NaCl и BaF_2 возможно лишь при учете внутренних напряжений пленок. Деформация растяжения пленки, выращенной на NaCl, приводит к уменьшению равновесной концентрации носителей тока. Сжатие пленки на BaF_2 увеличивает концентрацию носителей тока. Кривые *1", 2"* рис. 1 получены без учета деформационных эффектов. Заметим, что оценка влияния внутренних напряжений на изменение ΔE_g с учетом разности температур синтеза пленки и

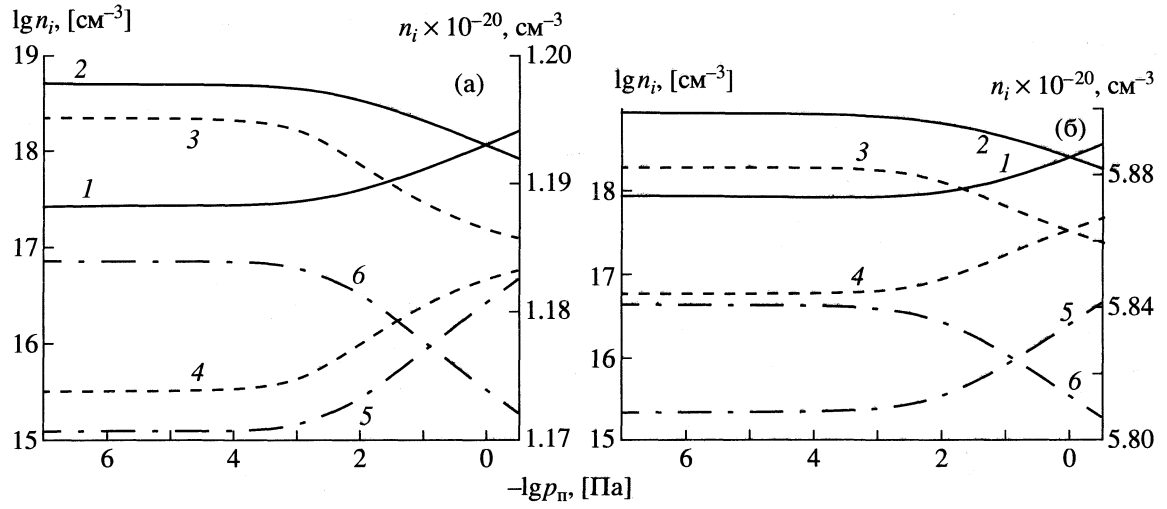


Рис. 2. Зависимости расчетных значений концентраций дефектов в пленках PbTe, выращенных на подложках BaF_2 (а) и NaCl (б) от номинального парциального давления пара теллура (T_s = 653 K, T_e = 833 K); *1* и *2* – однозарядные дефекты [V_{Pb}^{-}] и [Pb_i^{+}], 3 и 4 – двухкратно заряженные дефекты [V_{Pb}^{2-}] и [Pb_i^{2+}], *5* и *6* – электронейтральные дефекты [V_{Pb}^{0}] и [Pb_i^{0}] соответственно.

температуры измерений приводит к небольшому расхождению с экспериментом [6], что свидетельствует в пользу замораживания дефектов.

Из рис. 2 следует, что концентрация точечных заряженных дефектов в пленке, осажденной на NaCl, оказывается большей, чем на BaF_2, при одних и тех же фиксируемых условиях выращивания пленок. Это обстоятельство также связано с различием характера деформации пленок на двух подложках. При растяжении (на NaCl) увеличивается объем пленки, а при сжатии (на BaF_2) – уменьшается. При любом механизме скорость ионизации не зависит от объема, в то время как скорость рекомбинации обратно пропорциональна объему (см., например, [25]). В рамках рассмотренной термодинамической и кристаллохимической модели, учитывающей процессы ионизации и рекомбинации дефектов, приходим к результатам, вполне отвечающим представлениям физической кинетики о скорости ионизации и рекомбинации. Это свидетельствует о правильности выбора значений констант квазихимических реакций [3, 22, 23].

Таким образом, учет внутренних напряжений в пленках и зарядовых состояний точечных дефектов, а также отличия парциального давления паров компонентов у различных подложек, приводят к количественному согласию с экспериментальными результатами.

Авторы выражают благодарность В.П. Зломанову за интерес к работе и ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е.* Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М.: Наука, 1975. 194 с.
2. *Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А.* Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, 1968. 384 с.
3. *Зломанов В.П., Новоселова А.В.* P–T–x-диаграммы состояния системы металл–халькоген. М.: Наука, 1987. 208 с.
4. *Фреик Д.М., Галущак М.А., Межиловская Л.И.* Физика и технология полупроводниковых пленок. Львов: Вища школа, 1988. 152 с.
5. *Zemel J.N.* // J. Luminescence. 1973. V. 7. № 1. P. 524.
6. *Lopez-Otero A.* // Appl. Phys. Lett. 1975. V. 26. № 8. P. 470.
7. *Лидоренко М.С.* Пленочные термоэлементы. Физика и применение. М.: Наука, 1985. 232 с.
8. Поверхностные свойства твердых тел / Под ред. М. Грина. М.: Мир, 1972. 432 с.
9. *Кочетков Ю.В., Никифоров В.М., Васильева О.Н., Гаськов А.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1994. Т. 35. № 2. С. 68.
10. *Френкель Я.И.* Введение в теорию металлов. М.: ГИФМЛ, 1958. 368 с.
11. *Лейбфрид Г.* Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.; Л.: ГИФМЛ, 1963. 312 с.
12. *Ансельм А.И.* Введение в теорию полупроводников. М.: Наука, 1968. 419 с.
13. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. Т. 2. М.: Мир, 1979. 424 с.

14. *Борн М., Кунь Х.* Динамическая теория кристаллических решеток. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 488 с.
15. *Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В. и др.* Акустические кристаллы / Под ред. М.П. Шаскольской. М.: Наука, 1982. 632 с.
16. Физическая энциклопедия / Гл. ред. А.М. Прохоров. М.: Сов. энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 203.
17. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1007 с.
18. *Стоунхэм А.М.* Теория дефектов в твердых телах. Электронная структура дефектов в диэлектриках и полупроводниках. М.: Мир, 1978. Т. 1. 571 с.
19. *Черчиньяни К.* Теория и приложения уравнения Больцмана. М.: Мир, 1978. 496 с.
20. *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
21. *Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б.* Полупроводниковая оптоэлектроника. М.: Мир, 1976. 432 с.
22. *Зломанов В.П. P–T–x*-диаграммы двухкомпонентных систем. М.: Изд-во МГУ, 1980. 120 с.
23. *Гаськов А.М., Зломанов В.П., Новоселова А.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т.15. № 8. С. 1476.
24. *Винецкий В.Л., Холодарь Г.А.* Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. Киев: Наук. думка, 1969. С. 143–144.
25. *Пайерлс Р.* Сюрпризы в теоретической физике. М.: Наука, 1988. С. 62–64.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 369–373

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.123

ДИАГРАММА ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ БЕНЗОЛ–ПЕРФТОРБЕНЗОЛ–*трет*-АМИЛОВЫЙ СПИРТ С ДВУМЯ ТРОЙНЫМИ АЗЕОТРОПАМИ

© 2002 г. Т. В. Челюскина, Т. М. Кушнер

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 03.04.2001 г.

Расчетным исследованием показано, что в системе бензол–перфторбензол–*трет*-амиловый спирт имеются два тройных азеотропа – положительный и седловинный; оба азеотропа образуются при пониженных давлениях, а при повышении давления двигаются в концентрационном треугольнике навстречу друг другу и сливаются с образованием тройного внутреннего тангенциального азеотропа.

Физико-химические закономерности эволюции тройных азеотропов при изменении давления в сочетании с достаточными условиями образования тройного азеотропа [1, 2] позволили выявить несколько вариантов сочетания температурных зависимостей давления паров чистых компонентов и бинарных азеотропов, при которых неизбежно возникновение двух тройных азеотропов в тройной смеси. Один из таких вариантов реализуется в системе бензол–перфторбензол–метилпропионат, в которой выявлены два тройных азеотропа – отрицательный и седловинный [3]. Другой, вариант может реализоваться в смеси бензол(I)–перфторбензол(II)–*трет*-амиловый спирт(III), расчетному исследованию азеотропии в которой и посвящена настоящая работа.

Методика расчетного исследования с использованием моделей ЮНИФАК в программной реализации "Chem Cad" и Вильсона для бинарных систем и пакета программ "Simred-R", входящего в АСНИ МГАТХТ им. М.В. Ломоносова [4], для тройной системы подробно изложена ранее [3]. Там же приведены обобщенные экспериментальные и расчетные данные о параметрах положительного и отрицательного азеотропов в системе I–II в диапазоне давлений 16–120 кПа.

Однако предварительные расчеты показали, что для получения данных по азеотропии в исследуемой системе необходима аналогичная информация при более низких давлениях и с меньшим шагом по изменению давления (табл. 1). В табл. 2 приведены параметры бинарных положительных азеотропов I–III и II–III, а в табл. 3 – параметры бинарного взаимодействия λ_{ij}/R модели Вильсона, с которыми рассчитывалась азеотропия в тройной смеси (табл. 4, рис. 1). Следует обратить внимание на более или менее закономерное изменение параметров модели Вильсона с изменением давления в каждой из бинарных смесей. Исключение составляет система I–II при 5.33 кПа. Резкое изменение параметров при повышении давления связано с тем, что при 5.33 кПа система содержит один отрицательный азеотроп, а при более высоком давлении – уже два азеотропа. Разность между параметрами бинарных азеотропов, рассчитанными по модели ЮНИФАК и по уравнению Вильсона, в подавляющем большинстве случаев не превышала 0.05 мол. % и 0.05 K. В связи с этим в табл. 1, 2 приведены параметры азеотропов, полученные по модели Вильсона.

Рассмотрим эволюцию тройных азеотропов и преобразование структуры диаграммы парожидкостного равновесия системы I–II–III при изменении давления. На температурных зависимостях давления паров индивидуальных компонентов и смесей, соответствующих всем особым точкам концентрационного треугольника системы (рис. 2), в расчетном диапазоне давлений имеется восемь точек Банкрофта различного рода (табл. 5). Па-

Таблица 1. Параметры положительного (1) и отрицательного (2) азеотропов II–I при различных давлениях

p, кПа	x_I, мол. %		$t_{кип}$, °C	
	1	2	1	2
5.33	зеотропна	18.47	зеотропна	10.69
6.67	99.50	18.49	11.80	14.83
32.0	93.05	18.50	46.54	48.55
34.66	92.56	18.50	48.58	50.53
37.33	92.07	18.52	50.50	52.40
48.00	90.11	18.56	57.19	58.91
56.00	89.08	18.59	61.50	63.06
60.00	88.14	18.59	63.47	64.96
63.33	87.66	18.58	65.04	66.47
79.99	85.61	18.61	72.01	73.18

Таблица 2. Параметры азеотропов I–III и II–III при различных давлениях

p, кПа	x_I, мол. %		$t_{кип}$, °C	
	I–III	II–III	I–III	II–III
5.33	*	7.10	*	10.18
6.67	*	8.04	*	14.22
10.00	0.50	–	19.94	–
13.33	1.48	11.01	26.06	27.07
26.66	4.42	14.40	42.06	42.64
32.00	5.01	15.36	46.59	46.86
34.66	5.51	15.62	48.65	48.76
37.33	5.95	16.04	50.59	50.53
40.00	6.41	16.46	52.38	52.21
48.00	7.41	17.44	57.28	56.74
53.33	7.95	17.99	60.18	59.43
56.00	8.05	–	61.54	–
60.00	8.52	18.59	63.49	62.49
63.33	8.96	–	65.05	–
66.66	9.07	19.13	66.51	65.29
79.99	10.45	20.16	71.91	70.26

* Смесь зеотропна.

раметры точек Банкрофта определены по данным, полученным по модели Вильсона. Ввиду близости параметров точек Банкрофта и самих температурных зависимостей рис. 2 представлен в качественном виде, но с соблюдением последовательности достижения всех точек Банкрофта.

Расчетное исследование показало, что при 5.33 кПа в системе имеется одни седловинный азеотроп, расположенный в области концентрационного треугольника, обогащенной перфторбензолом. Диаграмма тройной смеси I–II–III при этом давлении принадлежит к классу 3.2.1 тип 3а [5] (рис. 3). Расчеты при более низких давлениях не проводились, так как в тройной смеси возможно расслаивание. При ~6.67 кПа появляется бинарный положительный азеотроп II–I, и структура диаграммы дистилляционных линий относится к классу 3.3.1 тип 4 [6], в котором возможны две диаграммы единичных K-линий – α и β (K_i – коэффициент распределения компонента i между паровой и жидкой фазами).

Наличие нескольких диаграмм единичных K-линий, соответствующих одному и тому же фазовому портрету смеси, обусловлено различимой деформацией дистилляционных линий [5], которая в значительной степени связана со взаимным расположением азеотропов. Так как при изменении давления составы азеотропов изменяются, причем с различной скоростью, то возможен переход от одной структуры диаграмм единичных K-линий к другой. Диаграммы α и β в кл. 3.3.1 тип 4 отличаются различным ходом двух линий $K_2 = 1$, который в системе I–II–III зависит от взаимного расположения двух азеотропов: II–III и отрицательного II–I. При тех давлениях, когда содержание II в азеотропе II–III больше, чем в азеотропе II–I, реализуется α-диаграмма единичных K-ли-

Таблица 3. Параметры бинарного взаимодействия уравнения Вильсона для системы бензол (1)–перфторбензол (2)–*трет*-амиловый спирт (3) при различных давлениях

p, кПа	$-\lambda_{12}/R$	λ_{21}/R	λ_{13}/R	λ_{31}/R	λ_{23}/R	λ_{32}/R
5.33	35.293	–15.483	78.860	527.357	377.902	547.620
6.67	213.375	542.495	78.315	518.448	391.865	534.606
10.00	–	–	153.683	408.461	–	–
13.33	205.841	540.385	135.876	416.731	376.188	516.087
26.66	201.590	570.607	113.045	423.972	324.189	519.826
32.00	198.338	566.485	115.523	416.097	307.676	526.247
34.66	197.646	569.251	148.727	377.165	303.138	526.499
37.33	195.946	566.395	173.199	345.238	295.634	529.910
40.00	195.665	571.199	146.450	371.553	291.513	530.037
48.00	192.161	570.469	156.255	353.023	278.807	534.207
53.33	188.718	561.853	149.153	357.449	272.115	536.482
56.00	186.790	522.240	145.493	361.009	–	–
60.00	182.568	536.142	143.768	360.002	265.407	538.577
63.33	180.892	528.709	147.384	352.511	–	–
66.66	180.432	527.146	140.739	359.943	257.517	542.292
79.99	170.925	491.538	137.252	335.997	248.442	544.950

Таблица 4. Параметры тройных седловинного и узлового азеотропов при различных давлениях (x_i – содержание компонентов, мол. %)

p, кПа	Седловинный азеотроп				Узловой азеотроп			
	x_I	x_{II}	x_{III}	$t_{кип}$, °C	x_I	x_{II}	x_{III}	$t_{кип}$, °C
5.33	18.7	74.5	6.8	10.34	–	–	–	–
	18.6	74.6	6.8	10.34				
6.67	19.2	73.1	7.7	14.44	–	–	–	–
13.33	20.1	70.1	9.8	29.97	97.1	2.1	0.8	26.00
					97.2	2.0	0.8	
26.66	24.1	63.00	12.9	42.94	89.1	6.5	4.4	41.83
32.00	26.0	59.8	14.2	47.24	86.7	8.0	5.3	46.36
34.66	27.0	58.7	14.3	49.13	86.0	8.2	5.8	48.36
37.33	28.1	57.2	14.7	50.99	85.8	8.40	5.8	50.26
40.00	29.3	55.7	15.0	52.70	84.5	9.2	6.3	52.05
48.00	33.7	51.7	14.6	57.30	81.9	10.8	7.3	56.87
53.33	36.3	49.0	14.7	59.98	78.9	12.9	8.2	59.66
66.66	44.7	40.6	14.7	65.99	71.3	18.1	10.6	65.91
80.00	59.8	26.9	13.3	71.11	59.4	27.3	13.3	71.11

Примечание. Вторые значения параметров рассчитаны при другом начальном приближении. Прочерк означает отсутствие азеотропа.

ний, при обратном соотношении – β-диаграмма. Этот переход осуществляется в диапазоне давлений 60.00 ± 1.33 кПа.

При ~10.00 кПа возникает азеотроп I–III. Появление тройного узлового азеотропа обусловлено точкой Банкрофта r_{22} между положительными азеотропами I–II и I–III. В соответствии с правилами сопряжения [5], этот тройной азеотроп образуется через стадию образования тройного граничного тангенциального азеотропа в точке бинарного азеотропа I–II. До достижения точки Банкрофта r_{23} вблизи 44.66 кПа (*8* в табл. 5 и на рис. 2) температура кипения тройного положительного азеотропа является самой низкой в концентрационном треугольнике. При более высоком давлении она выше температуры кипения бинарного азеотропа II–III.

Следует отметить, что указанные бинарные и тройной азеотропы расположены в различных областях дистилляции, а структура диаграммы дистилляционных линий остается неизменной. Такое нетривиальное соотношение между температурами кипения тройного положительного азеотропа и смесей, соответствующих другим особым точкам концентрационного треугольника, описано в литературе и возможно в диаграммах кл. 3.2.1–2а, 3.3.1–1а и 3.3.1–1в при определенном расположении всех бинарных азеотропов и сопряженного тройному бинарного азеотропа [7]. После достижения последовательно еще двух точек Банкрофта r_{23} (*9* и *10* в табл. 5 и на рис. 2) температура кипения седловинного азеотропа становится ниже сначала температуры кипения азеотропа I–III, затем положительного азеотропа I–II. Седловинный азеотроп и эти два бинарных азеотропа не связаны одной и той же линией дистилля-

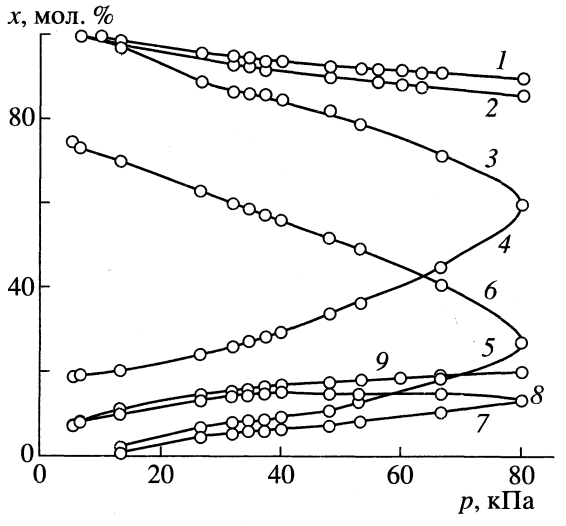


Рис. 1. Составы бинарных и тройных азеотропов в системе I–II–III при различных давлениях; *1, 2, 3, 4* – содержание I в азеотропе I–III, в положительном азеотропе I–II, в узловом и седловинном тройных азеотропах, *5* и *6* – содержание II, *7, 8* и *9* – содержание III в узловом и седловинном тройных азеотропах и в азеотропе II–III.

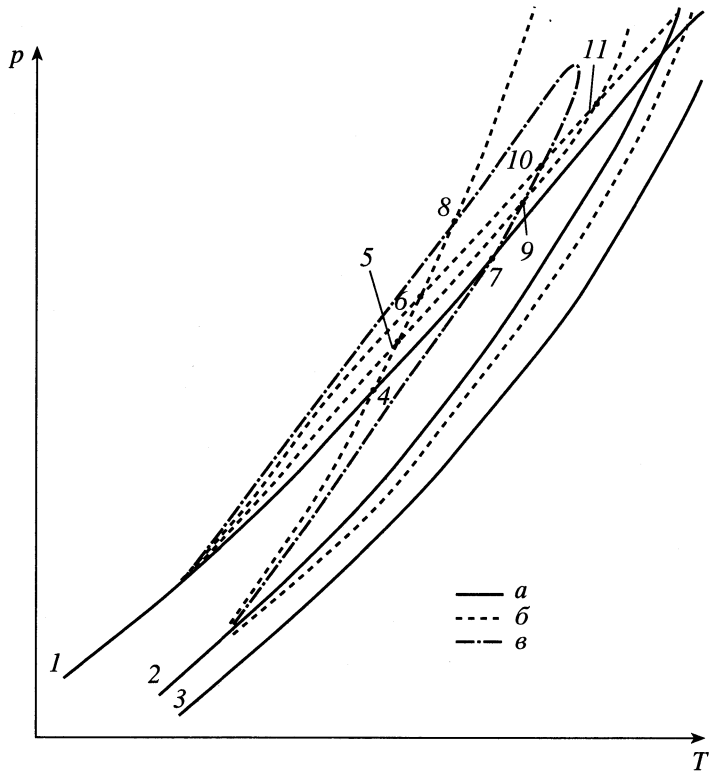


Рис. 2. Температурные зависимости давления паров чистых компонентов (*а*), бинарных (*б*) и тройных (*в*) азеотропов; *1* – бензол, *2* – перфторбензол, *3* – *трет*-амиловый спирт; *4–11* – точки Банкрофта различного рода.

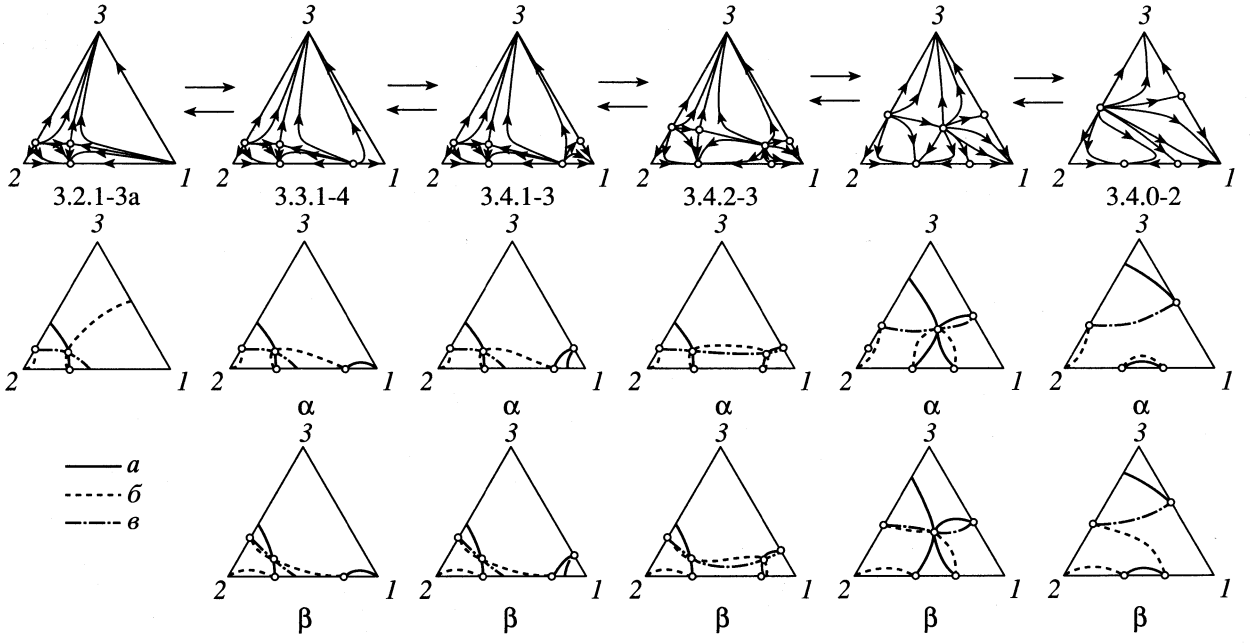


Рис. 3. Преобразование диаграмм дистилляционных линий и единичных *K*-линий при изменении давления в системе бензол (*1*)–перфторбензол (*2*)–*трет*-амиловый спирт (*3*); *а* – $K_1 = 1$, *б* – $K_2 = 1$, *в* – $K_3 = 1$.

Таблица 5. Параметры точек Банкрофта в системе I–II–III и их обозначение на рис. 2 (в скобках)

Тип точек Банкрофта	$p \pm 1.33$, кПа	$t \pm 0.1$, °C
r_{12}, между I и азеотропом II–III	33.33	47.8
r_{22}, между азеотропами II–III и I–III (*5*)	36.00	49.6
r_{22}, между азеотропами II–III и положительным I–II (*6*)	38.66	51.3
r_{13}, между I и тройным седловинным азеотропом (*7*)	41.33	52.7 ± 0.2
r_{23}, между азеотропами II–III и тройным узловым (*8*)	44.66	54.5
r_{23}, между азеотропами I–III и тройным седловинным (*9*)	48.00	57.3
r_{23}, между азеотропами положительным I–II и тройным седловинным (*10*)	50.66	58.06
r_{22}, между азеотропами I–III и положительным I–II (*11*)	63.99	65.5

ции. Из табл. 4 и рис. 1 следует, что при повышении давления оба тройных азеотропа двигаются навстречу друг другу и при ~79.99 кПа сливаются в тройной внутренний тангенциальный азеотроп. В точке этого азеотропа две линии $K_i = 1$ касаются друг друга (β-диаграмма). Тройной внутренний тангенциальный азеотроп является сложной особой точкой (тип двукратный "седло–узел"), а структура диаграммы, его содержащей, – тонкой [8, 9]. После прохождения бифуркационного давления он исчезает, и диаграмма приобретает вид кл. 4.0–2. Точки Банкрофта *5–7* не приводят к преобразованию диаграммы парожидкостного равновесия, так как соответствующие им попарно особые точки не связаны одной и той же дистилляционной или разделяющей линиями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Никитский А.В., Кушнер Т.М.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 8. С. 1515.
2. *Кушнер Т.М., Никитский А.В., Серафимов Л.А.* // Теор. основы хим. технологии. 1998. Т. 32. № 1. С. 33.
3. *Челюскина Т.В., Кушнер Т.М.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1319.
4. *Баженова Е.Е., Гузаева Т.В., Костикова Л.В.* // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по теории и практике ректификации. Северодонецк, 1984. С. 45.
5. *Тимофеев В.С., Серафимов Л.А.* Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1992. С. 431.
6. *Комарова Л.Ф., Серафимов Л.А., Гарбер Ю.Н.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 6. С. 1391.
7. *Никитский А.В.* Закономерности эволюции тройных азеотропов при изменении внешних параметров как основа разделения тройных смесей: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МГАТХТ, 1999.
8. *Серафимов Л.А.* // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 7. С. 1620.
9. *Кушнер Т.М., Челюскина Т.В., Серафимов Л.А.* // Там же. 1999. Т. 73. № 3. С. 404.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 374–375

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.76+541.451+546.31+564.711/717

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ТРОЙНЫХ ОКСИДОВ $LnMeFe_2O_5$ (Ln – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ, Me – ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАЛЛ)

© 2002 г. Б. К. Касенов, С. Т. Едильбаева, Е. С. Мустафин

Министерство образования и науки Республики Казахстан
Институт фитохимии, Караганда

Поступила в редакцию 13.04.2001 г.

Сравнительными методами рассчитаны термодинамические функции тройных оксидов $LnMeFe_2O_5$ (Ln – редкоземельный элемент, Me – щелочной металл).

Исследование термодинамических свойств ферритов редкоземельных элементов (РЗЭ), легированных щелочными металлами и имеет определенный интерес для направленного синтеза соединений с ценными свойствами. В [1–5] были синтезированы и исследованы термодинамические свойства соединений типа $LnMeMn_2O_{5.5}$ (Ln – РЗЭ, Me – щелочноземельный металл) и $LnMeMn_2O_5$ (Ln – РЗЭ, Me – щелочной металл). Данная работа посвящена исследованию термодинамических свойств соединений состава $LnMeFe_2O_5$.

Имеющиеся в литературе сведения о стандартных термодинамических константах соединений с участием Fe(III), редкоземельных и щелочных металлов очень скудны и в связи с этим не представляется возможным использование известных методов расчета стандартных термодинамических величин для тройных оксидов состава $LnMe^IFe_2O_5$. Нами был дополнен сравнительный метод расчета стандартных теплот образования соединений $LnMe^IFe_2O_5$, суть которого заключается в следующем.

1. Находим коэффициент подобия $K_n(Ln)$ по соотношению:

$$K_n(Ln) = \Delta_f H°(298.15)Ln(FeO_3)/\Delta_{ок}H°(298.15)Ln(FeO_3), \quad (1)$$

где $\Delta_{ок}H°$ (298.15) – энтальпии образования этих соединений из оксидов.

2. Рассчитываем средний коэффициент подобия для ферритов редкоземельных металлов:

$$K_{ср}(Ln) = \sum_1^n K_n(Ln)/n, \quad (2)$$

где n – число ферритов РЗЭ, для которых имеется справочное значение$\Delta_f H°$(298.15).

3. Аналогично ферритам редкоземельных элементов, находим коэффициент подобия для ферритов щелочных металлов:

$$K_m(Me) = \Delta_f H°(298.15)Me^IFeO_2/\Delta_{ок}H°(298.15)Me^IFeO_2, \quad (3)$$

где $\Delta_{ок}H°$(298.15) – теплоты образования этих соединений из оксидов.

4. Вычисляем средний коэффициент подобия для ферритов щелочных металлов:

$$K_{ср}(Me) = \sum_1^m K_m(Me)/m, \quad (4)$$

где m – число ферритов щелочных металлов, для которых известна величина $\Delta_f H°$ (298.15).

5. Определяем средний коэффициент подобия для кислородных солей лантаноидов и щелочных металлов с Fe(III):

$$K_{ср} = (K_{ср}(Ln) + K_{ср}(Me))/2. \quad (5)$$

6. Исходя из соотношения

$$K_{ср} = \Delta_f H°(298.15)LnMe^IFe_2O_5/\Delta_{ок}H°(298.15)LnMe^IFe_2O_5, \quad (6)$$

Термодинамические функции соединений $LnMeFe_2O_5$ ($\Delta_fH°$ (298.15) и $\Delta_fG°$ (298.15) в кДж/моль, $S°$ (298.15) – в Дж/(моль K))

Ln	$-\Delta_fH°$	$S°$	$-\Delta_fG°$	$-\Delta_fH°$	$S°$	$-\Delta_fG°$	$-\Delta_fH°$	$S°$	$-\Delta_fG°$	$-\Delta_fH°$	$S°$	$-\Delta_fG°$	$-\Delta_fH°$	$S°$	$-\Delta_fG°$
	Me = Li			Me = Na			Me = K			Me = Rb			Me = Cs		
La	1250	167.4	2022	2053	187.5	1908	2025	200.1	1879	2013	208.9	1866	2016	220.5	1871
Ce	2153	175.0	2022	2056	195.1	1908	2028	207.7	1880	2015	216.5	1866	2019	228.1	1871
Pr	2158	182.4	2029	2061	202.5	1915	2033	215.1	1887	202	223.9	1873	2024	235.5	1878
Nd	2158	175.2	2027	2060	195.3	1913	2032	207.9	1884	202	216.7	1871	2023	228.3	1876
Sm	2167	170.0	2038	2070	197.1	1923	2042	209.7	1895	2029	218.5	1882	2033	230.1	1886
Eu	2080	176.3	1948	1983	196.4	1834	1955	209.0	1805	1942	217.8	1792	1946	229.4	1797
Gd	2155	180.7	2027	2057	200.8	1912	2029	213.4	1884	2017	222.2	1871	2020	233.8	1875
Tb	2188	186.0	2060	2090	206.1	1946	2062	218.7	1917	2050	227.5	1904	2054	239.1	1909
Dy	2187	185.9	2058	2089	206.0	1944	2061	218.6	1916	2049	227.4	1902	2052	239.0	1907
Ho	2196	187.1	2068	2099	207.2	1954	2071	219.8	1926	2058	228.6	1912	2062	240.2	1917
Er	2205	185.1	2077	2108	205.2	1963	2080	217.8	1935	2076	226.6	1921	2071	238.2	1926
Tm	2200	181.6	2071	2103	201.7	1957	2075	214.3	1928	2062	223.1	1915	2066	234.7	1920
Yb	2161	180.0	2035	2063	200.1	1921	2035	212.7	1893	2023	221.5	1879	2027	233.1	1884
Lu	2195	163.5	2067	2097	183.6	1953	2069	196.2	1924	2057	205.0	1911	2061	216.6	1916

где $\Delta_{ок}H°(298.15)$ – энтальпия образования этих соединений из оксидов и ее можно рассчитать по формуле:

$$\Delta_{ок}H°(298.15)LnMe^{I}Fe_2O_5 = (1/2)\Delta_fH°(298.15)Ln_2O_3(т) + (1/2)\Delta_fH°(298.15)Me^{I}_2O(т) + \Delta_fH°(298.15)Fe_2O_3(т), \quad (7)$$

оцениваем стандартную теплоту образования сложного феррита редкоземельного и щелочного металлов:

$$\Delta_fH°(298.15)LnMe^{I}Fe_2O_5 = \Delta_{ок}H°(298.15)LnMe^{I}Fe_2O_5K_{ср}. \quad (8)$$

Необходимые данные для расчетов по (1–8) заимствованы из [6–9]. Точность расчета $\Delta_fH°(298.15)$ аналогично [10] будет в пределах 4–5%, или 80–100 кДж/моль для приведенных в таблице ферритов.

Далее, с использованием полученных значений стандартных теплот образования соединений $LnMe^{I}Fe_2O_5$ и вычисленных по методу ионных энтропийных инкрементов Кумока [11] значений $S°(298.15)LnMe^{I}Fe_2O_5$, рассчитаны $\Delta_fG°(298.15)LnMe^{I}Fe_2O_5$.

Полученные значения стандартных термодинамических функций соединений состава $LnMe^{I}Fe_2O_5$ приведены в таблице. Для соединений $PmMe^{I}Fe_2O_5$ не приведены результаты, так как расчет оказался невозможен из-за отсутствия опорной величины $\Delta_fH°(298.15)Pm_2O_3$.

Таким образом, на основании разработанного метода вычислены стандартные энтальпии образования 70 соединений состава $LnMe^{I}Fe_2O_5$, а также их стандартные энтропии и энергии образования Гиббса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Оралова А.Т., Касенов Б.К., Матаев М.М., Нургалиев Б.З.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 944.
2. *Касенов Б.К., Оралова А.Т., Мустафин Е.С.* // Теплофизика высоких температур. 1996. Т. 34. № 4. С. 651.
3. *Мустафин Е.С., Оралова А.Т., Касенов Б.К.* // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 6. С. 1863.
4. *Оралова А.Т., Касенов Б.К., Мустафин Е.С.* // Там же. 1995. Т. 31. № 7. С. 991.
5. *Касенов Б.К., Едильбаева С.Т., Мустафин Е.С., Жумадилов Е.К.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1116.
6. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. 10. Ч. 1. 144 с.
7. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1982. Вып. 10. Ч. 2. 441 с.
8. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1974. Вып. 7. Ч. 1. 344 с.
9. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Вып. 8. Ч. 1. 536 с.
10. *Касенов Б.К., Едильбаева С.Т., Мустафин Е.С.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 738.
11. *Кумок В.Н.* Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 376–378

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.8

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИОДИДА ЦЕЗИЯ В *н*-ПРОПИЛОВОМ СПИРТЕ ПРИ ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ РАСТВОРА

© 2002 г. Е. Б. Лось, Б. А. Куликов

Восточноукраинский национальный университет, Рубежанский филиал

Поступила в редакцию 04.06.2001 г.

Кондуктометрическим и потенциометрическим методами изучена кинетика растворения монокристаллов иодида цезия в *н*-пропиловом спирте в условиях естественной конвекции раствора при вертикальной ориентации поверхности растворения (100) в растворителе и температурах 20, 40, 60 и 80°С. Сделан вывод о диффузионном механизме процесса, который описывается уравнением конвективной диффузии Левича.

Метод выращивания монокристаллов иодида цезия из расплава препарата квалификации "ос. ч." приведен в [1] (пропиловый спирт марки "х. ч." дважды перегоняли в кварцевом дистилляторе). Температура кипения, плотность, электрическая проводимость, показатель преломления очищенного спирта соответствуют справочным данным [2, 3].

Образец CsI кубической формы крепили в тефлоновом держателе, описанном в [4], помещали в термостатируемую кондуктометрическую ячейку, заполненную 50 мл растворителя. При этом растворению в условиях естественной конвекции подвергалась только грань (100) кристалла, которая была ориентирована в растворителе вертикально. Концентрацию раствора (c) в процессе растворения определяли кондуктометрическим и потенциометрическим методами анализа. Методика измерения скорости растворения изложена в [1, 4].

На рис. 1 приведены начальные участки кинетических кривых растворения поверхности образца в форме квадрата с площадью 1.30 см^2 при 20, 40, 60 и 80°С. По начальным прямолинейным участкам кинетических кривых рассчитаны значения удельной скорости растворения (v), по равновесным участкам – величины растворимости кристалла ($c_н$) и константы скорости растворения k_d. Кроме кинетических исследований проведены измерения электрической проводимости, плотности и вязкости растворов иодида цезия в *н*-пропиловом спирте в широком диапазоне концентраций, начиная от 5×10^{-5} моль/л и кончая насыщенными растворами при указанных температурах. Электропроводность спиртовых растворов определяли с погрешностью не более 0.25 отн. %. По кондуктометрическим данным построены калибровочные графики для определения концентрации раствора в процессе растворения кристалла, кроме того они использованы для исследования ассоциации ионов и расчета коэффициентов диффузии иодида цезия в спиртовых растворах. Плотность растворов (ρ) измеряли пикнометром с точностью 0.0001 г/см^3, вязкость спиртовых растворов CsI – вискозиметром Оствальда с погрешностью не более 1 отн. %. Термостатирование растворов при проведении физико-химических

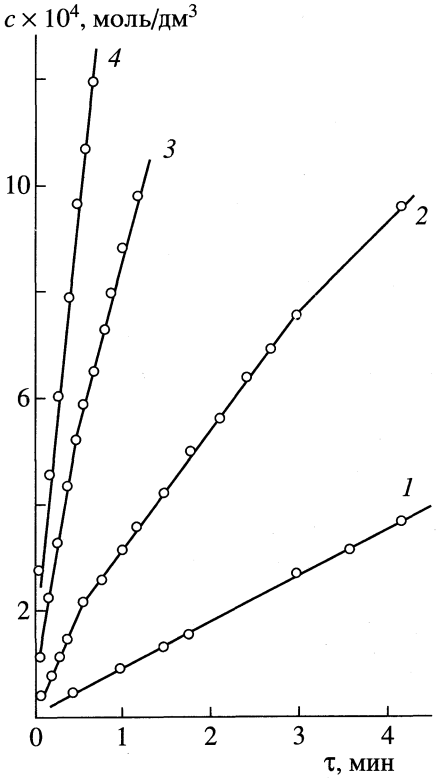


Рис. 1. Кинетические кривые растворения поверхности (100) монокристалла иодида цезия в *н*-пропиловом спирте при *1* – 20, *2* – 40, *3* – 60, *4* – 80°С.

Таблица 1. Физико-химические характеристики насыщенных растворов иодида цезия в *н*-пропиловом спирте

t, °C	$c_н \times 10^3$, моль/дм^3	$\rho_н$, г/см^3	$\nu_н \times 10^2$, см^2/с	$f_н$	$\alpha_н$	$-\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln c}\right)_{c=c_н}$
20	3.12	0.8043	2.79	0.649	0.478	0.198
40	5.19	0.7889	1.75	0.550	0.373	0.315
60	8.73	0.7723	1.13	0.426	0.349	0.380
80	11.78	0.7591	0.845	0.319	0.299	0.426

измерений осуществляли термостатом ТС-15М с точностью ±0.1 K.

Для определения лимитирующей стадии процесса растворения провели расчет средней удельной скорости диффузии (j) растворенного вещества от вертикально ориентированной в растворителе поверхности кристалла в условиях естественной конвекции по уравнению В.Г. Левича [5–7]. В табл. 1 приведены необходимые для расчета физико-химические характеристики насыщенных растворов CsI в *н*-пропиловом спирте. Здесь $c_н$, $\rho_н$, $\nu_н$ – соответственно концентрация, плотность и кинематическая вязкость насыщенного раствора CsI в *н*-пропиловом спирте при данной температуре. Производная $(\partial\rho/\partial c)_{c=c_н}$ определена по концентрационной зависимости ρ от c вблизи равновесной концентрации. Она одинакова для всех температур [4] и равна 4.95×10^2 г/моль.

Коэффициент диффузии иодида цезия в диффузионном пограничном слое D_α определен по кондуктометрическим данным с учетом ассоциации ионов в насыщенном растворе при данной температуре [8]. В области исследованных концентраций растворов иодида цезия в *н*-пропиловом спирте 10^{-4}–10^{-3} моль/л наблюдается линейная зависимость λ^{-1} от λc, характерная для ассоциированных электролитов в соответствии с уравнением Крауса и Брея [8] (рис. 2). Для нахождения величин предельной эквивалентной электрической проводимости λ^0 и константы диссоциации $K_д$ ионных пар CsI использовали метод Шидловского [7]. При этом коэффициенты активности растворов иодида цезия в *н*-пропиловом спирте рассчитывали по уравнению Дебая–Хюккеля [9]. Полученные значения λ^0 и $K_д$ при 20, 40, 60 и 80°C равны соответственно: 21.57, 36.04, 51.95, 76.10 См см^2 моль$^{-1}$ и 5.76×10^{-4}, 3.48×10^{-4}, $2.96 \times \times 10^{-4}$, 1.53×10^{-4} моль/дм^3. Учитывая значения $K_д$, концентрации $c_н$ и коэффициента активности $f_н$ иодида цезия в насыщенных спиртовых растворах при 20, 40, 60 и 80°C по уравнению константы диссоциации [8] рассчитывали величины степени диссоциации $\alpha_н$ ионных пар в пограничном диффузионном слое при растворении кристалла (табл. 1).

В указанном процессе диффузии принимают участие как ионные пары CsI (52–70%), так и ионы Cs^+ и I^- (48–30%). Поэтому D_α может быть рассчитан по уравнению Робинсона–Стокса для коэффициента диффузии частично ассоциированного электролита [9]:

$$D_\alpha = [\alpha_н D^0 + 2(1 - \alpha_н) D^0_{ип}](1 + \partial \ln f/\partial \ln c), \quad (1)$$

где D^0 – коэффициент диффузии полностью диссоциированного электролита в бесконечно разбавленном растворе, $D^0_{ип}$ – коэффициент диффузии ионных пар в идеальном растворе, $(\partial \ln f/\partial \ln c)$ – величина производной, определенная по зависимости $\ln f$ от $\ln c$ при концентрациях раствора, близких к равновесным значениям.

Величины D^0 рассчитаны по уравнению Нернста [9] с использованием предельных эквивалентных электрических проводимостей ионов $Cs^+(\lambda^0_{Cs^+})$ и $I^-(\lambda^0_{I^-})$. Поскольку заряды и радиусы ионов Cs^+ и I^-

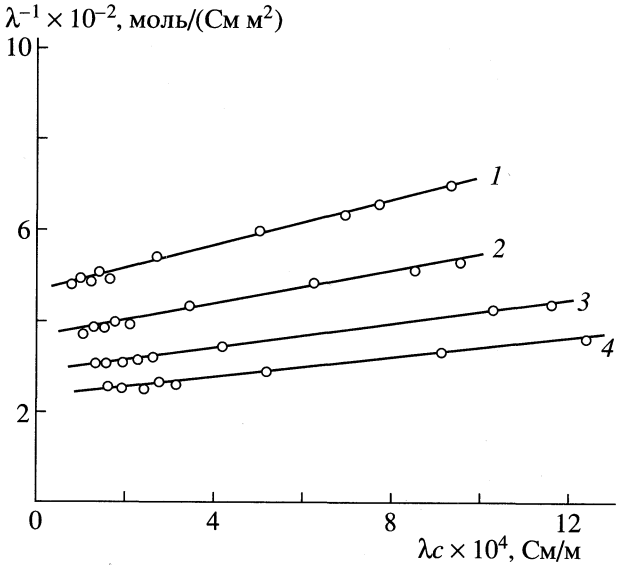


Рис. 2. Зависимости λ^{-1} от λc для растворов иодида цезия в *н*-пропиловом спирте. Обозначения см. рис. 1.

Таблица 2. Кинетические и диффузионные характеристики процесса растворения кристалла иодида цезия в *н*-пропиловом спирте при естественной конвекции раствора

t, °C	$D° \times 10^6$, см^2/с	$D^\circ_{ип} \times 10^6$, см^2/с	$D_\alpha \times 10^6$, см^2/с	$v \times 10^{10}$, моль/(см^2 с)	$j \times 10^{10}$, моль/(см^2 с)	$k_d \times 10^4$, см/с
20	2.84	3.72	4.21	5.29	5.28	1.70
40	5.05	6.35	6.74	15.7	16.0	3.025
60	7.72	10.3	9.96	43.2	46.2	4.94
80	12.0	16.0	14.9	96.2	98.2	8.17

близки между собой [10], можно принять, что $\lambda^0_{Cs^+} = \lambda^0_{I^-} = \lambda^0_{CsI}/2$.

Значения $D^0_{ип}$ рассчитаны по уравнению [9]:

$$D^0_{ип} = kT/(4\pi\eta r), \qquad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, η – динамическая вязкость растворителя, r – радиус диффундирующей ионной пары, принятый равным сумме кристаллографических радиусов Cs^+ и I^- (0.387 нм) при координационном числе, равном шести.

В табл. 2 приведены экспериментальные и расчетные кинетические характеристики растворения кристалла иодида цезия в *н*-пропиловом спирте. Температурные зависимости величин v, j, k_d, D_α подчиняются уравнению Аррениуса. Соответствующие значения энергии активации равны: $E_v = 41.6$, $E_j = 41.9$, $E_d = 22.5$, $E_D = 18.1$ кДж/моль. Близость кинетических и диффузионных характеристик v и j, E_V и E_j, E_d и E_D свидетельствует о диффузионном механизме изученного процесса растворения.

Можно сделать вывод, что лимитирующей стадией процесса растворения кристаллов иодида цезия в *н*-пропиловом спирте в условиях естественной конвекции раствора является конвективная диффузия продуктов растворения – ионов Cs^+ и I^-, а также ионных пар CsI в диффузионном пограничном слое у поверхности кристалла. Скорость этого процесса может быть рассчитана по уравнению Левича с учетом степени диссоциации ионных пар в насыщенном растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Куликова Н.В., Нагорная Л.Л., Куликов Б.А., Строилова Т.Л.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 8. С. 2166.
2. Справочник химика в 6 т. 2-е изд. перераб. и доп. М., Л.: Гос. научн. техн. изд-во хим. лит., 1963. Т. 1. 1071 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. М.: Химия, 1967. 182 с.
4. *Куликов Б.А., Сабо Н.В.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 5. С. 1185.
5. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. 2-е изд., доп. и перераб. М.: Физматгиз, 1959. С. 140.
6. *Кричмар С.И.* // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 7. С. 1580.
7. *Куликов Б.А., Лось Е.Б., Куликова Н.В.* // Там же. 2001. Т. 75. № 2. С. 267.
8. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. 3-е изд., испр. М.: Химия, 1976. 448 с.
9. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
10. *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. М.: Химия, 1987. С. 67.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 379–380

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.763

РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МАНГАНИТОВ AMn_2O_4 СО СТРУКТУРОЙ КУБИЧЕСКОЙ И ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ ИЗ ПРОСТЫХ ОКСИДОВ

© 2002 г. Л. А. Резницкий

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 19.06.2001 г.

Эмпирическое уравнение для вычисления энтальпий образования манганитов со структурой кубической и тетрагональной шпинели AMn_2O_4 из простых оксидов выведено с использованием энтальпий изменения координации катионов и тетрагональных искажений структуры шпинели.

Термохимические исследования сложных оксидов с различными структурными типами сильно отстают от структурных исследований. Разработка приближенных методов расчета энтальпий образования соединений из простых оксидов ΔH^{ox} остается актуальной задачей. Обоснованные оценки ΔH^{ox} закрывают пробелы в термохимии соединений и создают базу термохимических свойств еще неизученных веществ.

Многочисленные примеры уравнений типа $\Delta H^{ox} = A + B\Sigma\delta H$, где δH – энтальпии изменения координации катионов при образовании соединений из простых оксидов, A и B – эмпирические постоянные для данного класса соединений приведены в [1]. В [2] на примере никелатов бария и стронция со структурой типа K_2NiF_4 было показано, что лучшая аппроксимация термохимических данных достигается совместным учетом энтальпийного и структурного вкладов в энтальпию образования. Представляет интерес проверить этот вывод на соединениях другого структурного типа – манганитах-шпинелях (AMn_2O_4).

Для манганитов с высоким содержанием ионов Mn^{3+} в октаэдрах MnO_6 характерны тетрагональные искажения полиэдров вследствие эффекта Яна–Теллера. Искажения приводят к вытянутому октаэдру с тетрагональной симметрией, $c > a$. Эффект Яна–Теллера при кооперативном упорядочении искаженных полиэдров приводит к понижению симметрии манганита от кубической к тетрагональной с образованием тетрагонально искаженной структуры шпинели.

Некоторые манганиты-шпинели вследствие образования структуры обращенной шпинели содержат заметные количества ионов марганца в A-позициях. В этом случае искажения тетраэдров MnO_4 приводят к тому, что c становится меньше a. Искажения полиэдров "гасят" друг друга и шпинель приобретает кубическую структуру [3–5]. Таким образом, искомый "структурный" вклад в энтальпию образования манганитов из простых оксидов будет зависеть от разности $c/a - 1 = t - 1$, а искомое уравнение примет вид $\Delta H^{ox} = A + B\Sigma\delta H + C(t - 1)$.

В литературе имеется сравнительно немного сведений о прямых калориметрических определениях ΔH^{ox} манганитов, выполненных на хорошо охарактеризованных соединениях, для которых известно катионное распределение по A- и B-позициям в структуре кубической или тетрагонально искаженной шпинели при 298 K. Термохимические данные по $\Delta_f H_{298}$ оксидов и манганитов заимствованы из [6], значения ΔH – из [1]. В табл. 1 и 2 приведены термохимические данные и значения $t = c/a$ по [3–5]. Отдельное замечание следует сделать относительно манганита меди $CuMn_2O_4$. Литературные данные указывают на значительные расхождения относительно катионного распределения катионов и их заряда в манганите. Для определенности в расчете принята формула обращенной шпинели и ΔH^{ox} вычислена как раз-

Таблица 1. Энтальпии изменения координации катионов δH, кДж/моль [1]

Катион	$n \longrightarrow n^*$	δH
Mg^{2+}	6 → 4	28
Co^{2+}	6 → 4	29.3
Mn^{2+}	6 → 4	0
Mn^{3+}	6 → 4	45
Cd^{2+}	6 → 4	20.9
Ni^{2+}	6 → 4	56
Cu^{2+}	4, кв. → 4	119
Cu^{2+}	4, кв. → 6	35
Zn^{2+}	4 → 6	24.5

Обозначения: $n \longrightarrow n^*$ – изменение координационного числа катиона, 4 и 6-тетраэдр и октаэдр, кв. – квадрат.

Таблица 2. Энтальпии образования ΔH^{ox}, $\Sigma\delta H$ (кДж/моль) и $t = c/a$ некоторых манганитов

Соединение	ΔH^{ox}	$\Sigma\delta H$	t
$(Mg_{0.85}Mn_{0.15})[Mg_{0.15}Mn_{0.85}]O_4$	−11.4	30.6	1.15
$(Co)[Mn_2]O_4$	−18.0	29.3	1.12
$(Zn)[Mn_2]O_4$	−29.7	0	1.14
$(Cd)[Mn_2]O_4$	−33.9	20.9	1.20
$(Mn)[Mn_2]O_4$	−44.8	0	1.16
$(Ni_{0.52}Mn_{0.48})[Ni_{0.48}Mn_{1.52}]O_4$	2.1	50.7	1
$(Mn)[CuMn]O_4$	10.5	80	1

Обозначения: ( ) – тетраэдрические, [ ] – октаэдрические позиции в кислородном окружении.

ность $\Delta_f H_{298}$ ($CuMn_2O_4$)–$\Delta_f H_{298}$ (CuO)–$\Delta_f H_{298}$ (Mn_2O_3). Вычисленное значение ΔH^{ox} = 10.5 кДж/моль качественно согласуется с большим эндомертическим значением $\Sigma\delta H$ = 80 кДж/моль энтальпии изменения координации катионов (табл. 2). Значения коэффициентов искомого уравнения получены методом наименьших квадратов

$$\Delta H^{ox}, \text{кДж/моль} = -22.7 + 0.46\Sigma\delta H - 83.3(t-1), \quad (1)$$

среднее отклонение от экспериментального ΔH^{ox} составляет Δ = 4.8 кДж/моль, $\sigma = \{\Sigma\Delta^2/n\}^{1/2}$ = = 5.7 кДж/моль. Однопараметрическое уравнение

$$\Delta H^{ox}, \text{ кДж/моль} = -37.6 + 0.65\Sigma\delta H \quad (2)$$

приводит к несколько более высоким значениям Δ = 6.1 и σ = 6.7 кДж/моль, чем двухпараметрическое уравнение $\Delta H^{ox} = f(\delta H, (t-1))$. Следует отметить, что коэффициенты (2) близки к коэффициентам уравнения

$$\Delta H^{ox}, \text{ кДж/моль} = -38.7 + 0.61\Sigma\delta H, \quad (3)$$

приводимому в [7]. Уравнение (3) выведено с использованием термохимических данных для 36 шпинелей – ферритов, манганитов, хромитов, алюминатов, галлатов. Близость обоих аппроксимаций (2) и (3) указывает на трансферабельность энтальпий изменения координационного числа катионов в кислородном окружении, независимо от искажения структуры шпинели и ее катионного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Резницкий Л.А.* Кристаллоэнергетика оксидов. М.: Диалог-МГУ, 2000. 171 с.
2. *Резницкий Л.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1033.
3. *Гуденаф Д.* Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 325 с.
4. *Крупичка С.* Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976. Т. 1. 353 с.
5. *Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г.* Манганиты. Равновесные и нестабильные состояния. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2000. 397 с.
6. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1982.
7. *Резницкий Л.А.* Химическая связь и превращения оксидов. М.: Изд-во МГУ, 1991. 165 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2002, том 76, № 2, с. 381–384

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 538.971

ТЕРМИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ БРОМИДОМ КАЛИЯ

© 2002 г. М. Ф. Бутман, А. А. Смирнов, Л. С. Кудин

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 30.06.2000 г.

Получены температурные зависимости термоэмиссионных токов (I) ионов K^+, эмитируемых с поверхности поли- (697–975 K) и монокристаллического (600–920 K) бромида калия, с использованием соответственно электрометрического и масс-спектрометрического методов. В случае монокристалла на зависимости $\ln I - 1/T$ с увеличением температуры наблюдаются последовательно максимум и минимум, для поликристаллических образцов данная зависимость представляет линию с перегибом. Результаты интерпретированы на основе модели поверхностного заряда для галогенидов щелочных металлов.

Термоинная эмиссия – один из наиболее простых и эффективных способов получения и формирования ионных пучков [1, 2]. Эмиссионные свойства ионных макрокристаллов [3–5] и кристаллических пленок [6, 7] могут в значительной степени зависеть от электрических свойств их поверхности, которые определяются процессами спонтанной поляризации и дефектообразования [8–11]. С другой стороны, именно метод термоионной эмиссии может быть эффективно использован для исследования закономерностей образования и свойств двойного электрического слоя в приповерхностной области кристаллов при высоких температурах [12], успешно дополняя развитые для этой цели низкотемпературные методы: радиоизотопный [13], вибрирующего конденсатора [10] и электростатической микроскопии [14].

Выбор в качестве объектов исследования галогенидов щелочных металлов обоснован, во-первых, сравнительно высокой плотностью термоэмиссионного тока ионов щелочных металлов с их поверхности (10^{-7}–10^{-9} А/см^2) [2] и, во-вторых, хорошо изученной дефектной структурой этих солей [15]. В настоящей работе приводятся результаты измерений термической эмиссии ионов K^+ с поверхности моно- и поликристаллических образцов бромида калия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование монокристаллов KBr (содержание примесей двухвалентных металлов, согласно анализу методом атомной абсорбционной спектроскопии, на уровне 1×10^{-4} мол. %) проводилось на масс-спектрометре МИ-1201 (90°, 200 мм). Свежесколотый образец размером $3 \times 3 \times 8$ мм укреплялся в цилиндрическом держателе, изготовленном из молибдена и нагреваемом печью сопротивления. Для сублимации экспонировалась {001} грань кристалла (3×3 мм). Термопара (W–Re-5/W–Re-20) плотно зажималась между монокристаллом и стенкой держателя. Эмитируемые ионы вытягивались электрическим полем с напряженностью 5×10^5 В/м, прикладываемым между держателем и электродом с круглым отверстием диаметром 1 мм, и формировались системой электростатических линз в тонкий высокоэнергетический (3 кэВ) пучок. После разделения по массам в магнитном поле ионы регистрировались вторичным электронным умножителем в комбинации с электрометрическим усилителем. Чувствительность схемы регистрации по току составляла 10^{-17} А. Вакуум в рабочем интервале температур обеспечивался на уровне 10^{-5} Па с помощью двух магниторазрядных насосов.

Термоионная эмиссия поликристаллических образцов KBr изучалась на специальной высоковакуумной установке (рабочий вакуум 2×10^{-7} Па). Исследуемые образцы получались методом осаждения 5 мкл водного раствора KBr (концентрация 4 моль/л) на молибденовую ленту (толщина 0.025 мм, ширина 1.7 мм), предварительно тренированную при 1200°C. Для приготовления раствора использовались порошкообразный KBr (99.999%, Aldrich Chenical Co.) и сверхчистая вода. Согласно результатам анализа раствора методом плазменной масс-спектрометрии, концентрация примесей двухвалентных металлов составила 3×10–4 мол. %. Нанесенные поликристаллические образцы, площадь которых составляла ~0.1 см^2, а толщина – ~10^5 молекулярных слоев, нагревались пропусканием через ленту-подложку стабилизированного переменного тока. Температура образца измерялась термопарой (хромель–алюмель), приваренной к подложке. Ионы, сублимирующие с поверхности образца, вытягивались электрическим

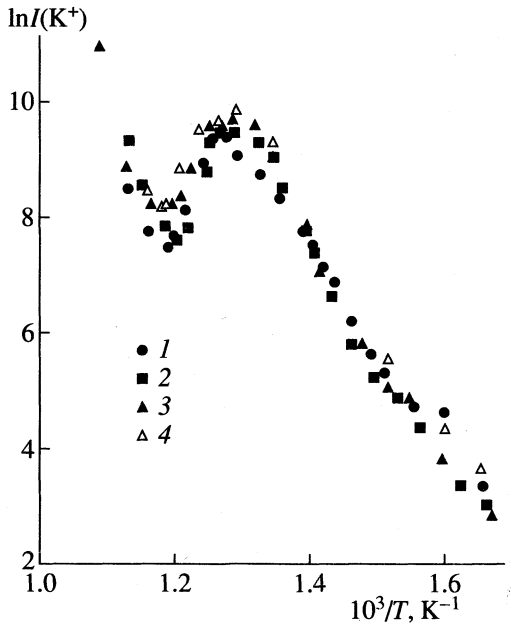


Рис. 1. Температурная зависимость тока [произв. ед.] ионов $^{39}K^+$, эмитируемых с поверхности монокристалла KBr; *1–3* – нагрев, *4* – охлаждение.

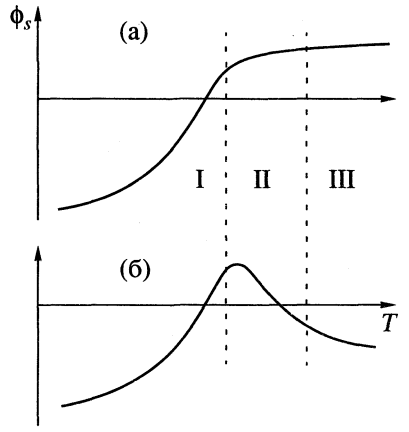


Рис. 2. Температурные зависимости электрического потенциала поверхности ϕ_s кристаллов галогенидов щелочных металлов для случаев $g^+ > g^-$ (а) и $g^+ < g^-$ (б); интервалы: I – примесный, II – переходный, III – собственный.

полем с напряженностью 1.5×10^5 В/м, прикладываемым между лентой-подложкой и сеточным электродом с пропускной способностью 74%. Коллектор ионов представлял собой цилиндр Фарадея (диаметр 4 см), который соединялся с электрометрическим усилителем, имеющим нижний предел регистрации по току 10^{-15} А.

До проведения измерений ионной эмиссии моно- и поликристаллические образцы выдерживались при 900 K в течение 20 мин для ускорения морфологической эволюции кристаллической поверхности. С целью обеспечения условий для достижения равновесного распределения дефектов и примесей в приповерхностной области кристаллических образцов при проведении измерений скорость нагрева/охлаждения образцов, в соответствии с рекомендациями [16], не превышала 2 К/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений температурной зависимости тока I термической эмиссии ионов K^+ с поверхности монокристалла KBr представлены на рис. 1[1]. Характерная особенность этой зависимости, хорошо воспроизводимая в циклах измерений при нагревании и охлаждении образца, – наблюдаемые экстремумы, происхождение которых может быть интерпретировано в рамках модели поверхностного заряда.

Согласно теории точечных дефектов, для галогенидов щелочных металлов [9, 10], специфика изменения электрического потенциала поверхности кристалла (ϕ_s) с температурой определяется соотношением энергий Гиббса образования анионных (g^+) и катионных (g^-) вакансий. Если имеет место неравенство $g^+ > g^-$, то зависимость ϕ_s–T имеет вид, изображенный на рис. 2а. На рис. 2б изображена данная зависимость для случая $g^+ < g^-$. "Собственный" и "примесный" интервалы условно обозначают на рис. 2 диапазоны температур, при которых доминируют соответственно либо дефекты термического происхождения, либо дефекты, возникающие благодаря наличию примесей двухвалентных металлов.

Согласно классической TLK (terrace–ledge–kink) модели сублимации [17], механизм эмиссии включает три последовательные стадии: 1) отрыв ионов от изломов ступеней испарения, 2) диффузию вдоль ступеней и от них на прилегающую террасу; 3) десорбцию. Плотность термоэмиссионного тока j может быть описана уравнением вида [18]

$$j = evn\exp(-E/kT),$$

где e – элементарный заряд, v – частотный фактор, n – концентрация ионов данного вида на террасах в адсорбированном состоянии, E – энергия активации эмиссии, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Знак заряда поверхности играет важную роль, определяя эмиссионную активность кристалла. В частности, при эмиссии положительных ионов положительный заряд поверхности будет усили-

[1] Отметим, что в масс-спектрометрическом эксперименте измерение абсолютных значений токов эмиссии не проводилось и поэтому на рис. 1 приводятся значения, пропорциональные I и выраженные в произвольных единицах.

вать эмиссию благодаря избыточной заселенности катионами изломов ступеней испарения на поверхности, что приводит к увеличению n, а также снижению E на величину $e\phi_s$ [3, 4, 17]. Отрицательный заряд поверхности, напротив, ослабляет эмиссию положительных ионов. В этом случае помимо увеличения энергии активации эмиссии концентрация положительных адионов на террасах может существенно уменьшиться в результате их взаимодействия (аннигиляции) с избыточными катионными вакансиями. Таким образом, если выполняется неравенство $g^+ < g^-$, при повторной смене знака заряда поверхности с "+" на "–" в достаточно узком температурном интервале (рис. 2б) реализуются условия, при которых может наблюдаться уменьшение плотности термоионного тока с увеличением температуры кристалла. Безусловно, дальнейшее увеличение температуры в собственном интервале компенсирует влияние упомянутых выше неблагоприятных для эмиссии факторов, и плотность термоионного тока вновь начнет возрастать.

Температурные зависимости термоионного тока с поверхности поликрисатллических образцов были получены в пяти отдельных опытах. Формы этих зависимостей оказались однотипными, и поэтому на рис. 3 приведена лишь одна из них в качестве примера. Видно, что для поликристалла в отличие от монокристалла (рис. 1) экстремумы на зависимостях $\lg I$–$1/T$ не проявляются. Тем не менее, экспериментальная кривая на рис. 3 представляет линию с перегибом, наблюдающимся в интервале температур 800–900 K, т.е. в том же интервале, в котором обнаружена аномалия термоионной эмиссии для монокристалла. Для выявления температуры T_{infl}, соответствующей точке перегиба, нами рассчитана зависимость $d^2(\lg I)/d(1/T)^2$–$1/T$, представленная также на рис. 3. Получено значение T_{infl} = 828 K. Из рис. 1 следует, что для монокристалла T_{infl} = 820 ± 10 K. Учитывая несколько более высокую концентрацию примесей двухвалентных металлов в поликристаллических образцах, можно сделать вывод о том, что значения T_{infl} в обоих случаях находятся в соответствии друг с другом. Менее выраженный эффект влияния электрических свойств поверхности поликристаллических образцов на термоионную эмиссию по сравнению с монокристаллом является, по всей видимости, отражением различий в распределении электрического потенциала в приповерхностной области поликристаллов, возникновением неоднородностей в распределении избыточных зарядов вдоль границ зерен, а также процессами рекристаллизации. Нельзя исключить и влияния металлической подложки на эмиссию ионов, особенно с краев нанесенного поликристаллического образца.

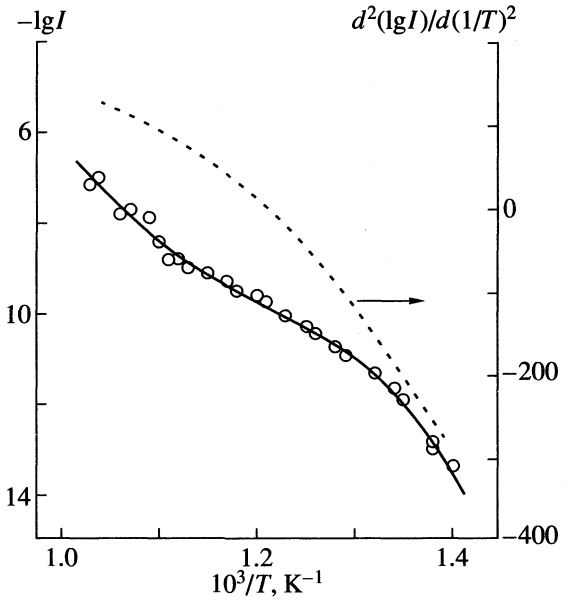


Рис. 3. Температурная зависимость тока [I, A] ионов K^+, эмитируемых с поверхности поликристаллического образца KBr и ее анаморфоза.

Таким образом, для получения информации об электрических свойствах кристаллических поверхностей исследование термической эмиссии ионов монокристаллами имеет очевидные преимущества по сравнению с исследованием поликристаллических образцов. В данной работе впервые получены результаты, свидетельствующие о большем значении энергии Гиббса образования катионных вакансий по сравнению с анионными вакансиями в бромиде калия. Это позволяет заключить, что в области температур, в которой доминируют дефекты термического происхождения, поверхность кристалла KBr характеризуется избыточным отрицательным зарядом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kawano H., Page F.M.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1983. V. 50. P. 1.
2. *Kawano H., Kamidoi S., Shimizu H.* // Rev. Sci. Instrum. 1996. V. 67. P. 1387.
3. *Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S.* // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 126. P. 185.
4. *Butman M.S., Smirnov A.A., Kudin L.S., Munir Z.A.* // Int. J. Mass Spectrom. 2000. V. 202. P. 121.
5. *Butman M.S., Smirnov A.A., Kudin L.S., Munir Z.A.* // J. Mater. Synth. Process. 2000. V. 7. P. 379.
6. *Zhu Y., Maeda T., Kawano H.* // Thin Solid Films. 1999. V. 339. P. 225.
7. *Kawano H., Zhu Y., Maeda T., Sugimoto S.* // Thermochim. Acta. 1999. V. 4954. P. 1.

8. *Short D.W., Rapp R.A., Hirth J.P.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. P. 1381.
9. *Whitworth R.W.* // Adv. Phys. 1975. V. 24. P. 203.
10. *Harris L.B., Fiasson J.* // J. Phys. C. 1985. V. 18. P. 4585.
11. *Stoneham A.M.* // Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. 1987. V. 14. P. 173.
12. *Butman M.F., Kawano H.* // Abstr. Ninth Intern. Conf. on High Temperature Materials Chemistry, May 19–23, 1997, Pennsylvania State University, USA. P. 86.
13. *Hudson R.A., Farlow G.C., Slifkin L.M.* // Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. 1987. V. 15. P. 239.
14. *Ohgami J., Sugawara J., Morita S. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. V. 35. P. 2734.
15. *Jacobs P.W.M.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. II. 1989. V. 5. P. 415.
16. *Tallon J.L., Buckley R.G., Staines M.P., Robinson W.H.* // Phil. Mag. 1985. V. 51. P. 63.
17. *Hirth J.P., Pound G.M.* // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 1216.
18. *Butman M.F., Nakamura J., Kawano H.* // Appl. Surf. Sci. 1994. V. 78. P. 421.

Сдано в набор 23.08.2001 г. Подписано к печати 14.12.2001 г. Формат бумаги $60 \times 88^{1}/_{8}$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 9.3 тыс. Уч.-изд. л. 24.9 Бум. л. 12.0
Тираж 380 экз. Зак. 5126

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредители: Российская академия наук,
Отделение общей и технической химии РАН

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6